

N° d'ordre : 78

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Charles MONIN

Ingénieur E. S. C. I. L.

PREMIÈRE THÈSE

**Etude physico-chimique des produits
de polycondensation de l'acide sabinique**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 20 Octobre 1954
devant la Commission d'examen**

Jury : MM. J. COLONGE

Président

R. PÂRIS

J. CUEILLERON

} Membres du Jury

1954

N° d'ordre: 78

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Charles MONIN

Ingénieur E.S.C.I.L.

-----:-----

Première Thèse

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES PRODUITS

DE POLYCONDENSATION DE L'ACIDE SABINIQUE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 20 Octobre 1954 devant la Commission d'examen

MM. J. COLONGE

Président

R. PÂRIS)

Membres du Jury

J. CUEILLERON)



Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs Honoraires

MM. VESSIOT
DULAC

MM. VANEY
MEUNIER
FROMAGEOT

MM. LOCQUIN
DE LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DOUIN	Botanique
SOLLAUD	Zoologie
DEJARDIN	Physique Générale
EYRAUD	Calcul différentiel et intégral
THIBAUD	Physique atomique
THORAL	Géologie
DOEUVRE	Chimie organique
CORDIER	Physiologie
PRETTRE	Chimie Industrielle
KÜHNER	Botanique
COURTY	Chimie physique
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie
PÂRIS	Chimie minérale
MALECOT	Mécanique rationnelle
MENTZER	Chimie biologique
JANIN	Physique
BERNARD	Physique
VIRET	Géologie
MOUSSA	Physique

Maitre de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS

Maitres de Conférences

MM. NIGON	Zoologie	MM. CUEILLERON	Chimie
WAUTIER	Zoologie	BOUTILLIER	Minéralogie
BRACONNIER	Mathématiques		

Chargés de cours complémentaires

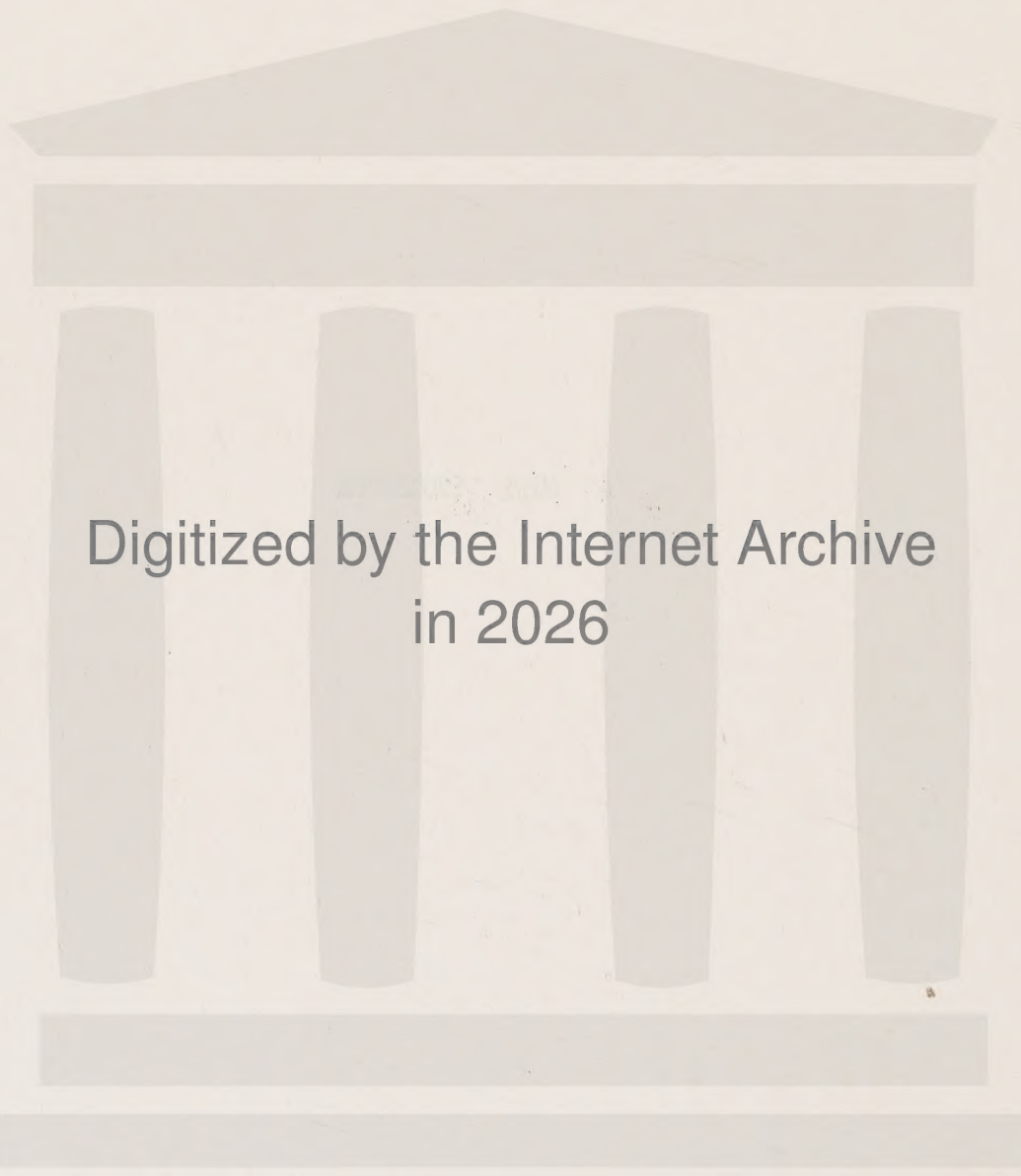
MM. DUFAY,	Astronomie & Phys. Sup.	MM. CHOPIN	Chimie biologique
GARRIGUES	Botanique	DAVID L.	Géologie
Mme FIASSON	Zoologie	STRIEFLING	Météorologie
MM. GAUTRIER H.	Géologie	MAZENOT	Géologie
MESNARD	Physique	MURET	Botanique
PENNANEAC'H	Mathématique	FIASSON	Zoologie
GAUTHIER J.	Chimie	TRANCHAT	Physique

Secrétaire

M. ROUX

A MON MAITRE

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545913_0015

A V A N T -- P R O P O S

Le présent travail a été effectué de 1951 à 1954 au laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Colonge, sous la direction duquel ces travaux ont été effectués, pour ses conseils judicieux et la bienveillance qu'il nous a sans cesse témoignée.

Nous adressons tous nos remerciements à Monsieur le Professeur Pâris, ainsi qu'à Monsieur Cueilleron, Maître de Conférences, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui de la Société Rhodiacéta et nous sommes heureux d'exprimer notre sincère gratitude à la Direction Générale de cette Société, à ses services de recherches, et tout particulièrement à Messieurs Chambret et Ecochard.

I N T R O D U C T I O N

Le domaine des polymères synthétiques s'est particulièrement développé ces dernières années, provoquant l'élaboration de formes moléculaires nouvelles dont les propriétés se sont révélées particulièrement intéressantes et ont trouvé un vaste champ d'application.

Les macromolécules de synthèse appartiennent à deux types :

les polymères d'addition

les polymères de condensation

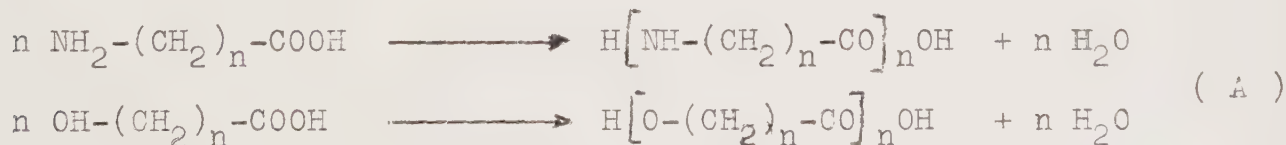
1°) Les polymères d'addition :

Le motif de base de la molécule est identique au monomère.



2°) Les polymères de condensation :

Les monoacides-monoamines et les monoacides monoalcools dont les deux fonctions sont suffisamment éloignées peuvent se condenser en donnant les polyamides et polyesters correspondants :



Les diacides réagissant sur des diamines ou des dialcools conduisent de même à des macromolécules linéaires :



Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude d'un polymère de condensation et comporte :

- La recherche et la préparation d'un monomère
- L'étude de la polycondensation envisagée du point de vue cinétique.
- L'étude de la viscosité du polymère sous ses deux aspects à l'état fondu et en solution
- La préparation d'une fibre
- Une étude au microscope polarisant et aux rayons X

CHAPITRE I

RECHERCHE ET PREPARATION DE MONOMERES

Chapitre I

RECHERCHE ET PREPARATION DE MONOMERES

Nous avons préparé successivement plusieurs produits susceptibles de se polycondenser. Ce sont des composés, soit difonctionnels, soit polyfonctionnels.

1°/ Composés polyfonctionnels :

Ces composés, du type (B), sont des sels de diamine et de diacide

a) Sels d'hexaméthylène diamine :

Nous avons préparé les diacides suivants :

Acide saccharique
Acide mucique
Acide diméthylène saccharique

ainsi que les sels correspondants d'hexaméthylène-diamine

b) Sel de l'acide adipique :

Dans ce cas la diamine utilisée a été la bis(hexaméthylène-amino-6)-1-4 dicéto-2-5 pipérazine.

2°/ Composés difonctionnels :

Ces composés, du type (A), sont les deux acides alcools suivants:

L'hydroxy-12-octadécanoïque
L'hydroxy-12-dodécanoïque

Essais de polymérisation :

Nous avons ensuite procédé à des essais de polymérisation en atmosphère d'azote, soit à l'état fondu, soit en solution dans l'eau et sous pression.

Les sels des acides tétrahydroxylés se sont révélés complètement impropres à la polymérisation; cependant nous avons relevé dans la littérature des exemples de polymérisation portant sur des acides hydroxylés tels que les acides hydroxypiméliques(1). β -hydroxy-méthyladipique(2), et α - α' -hydroxyadipique, mais tous ces produits étaient beaucoup plus stables à la chaleur.

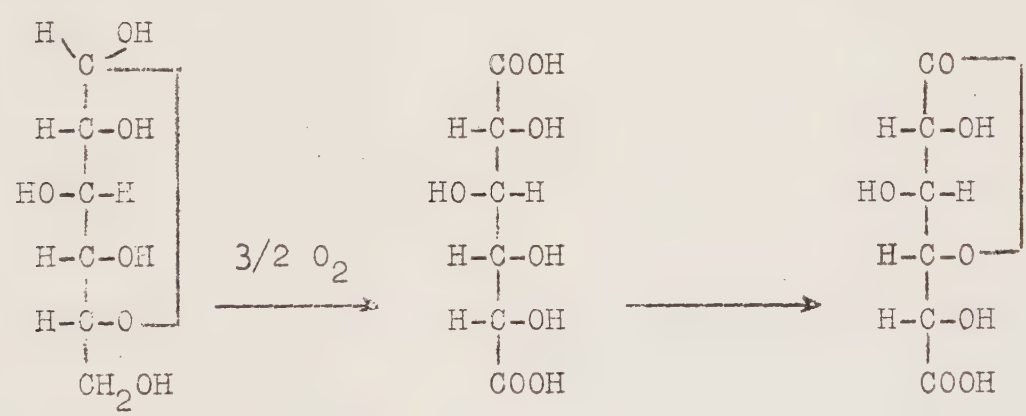
Nous avons tenté de tourner la difficulté en bloquant les fonctions alcools par action du formol. Les essais effectués sur l'acide diméthylène saccharique n'ont pas donné non plus de résultats satisfaisants. Il en a été de même avec le sel de l'acide adipique de la bis(hexaméthylèneamino-6)-1-4, dicéto-2-5 pipérazine. Seuls les deux acides alcools seront utilisables.

Méthodes de préparation :

I°/ Préparation de l'acide saccharique :

a) Préparation du saccharate acide de potassium :

La méthode la plus simple consiste à oxyder le glucose par l'acide nitrique.



Dans les préparations de l'acide saccharique que nous avons rencontrées dans la littérature(4 à 18) les rendements ne dépassent pas 45 %.

Nous avons essayé de les améliorer en faisant varier d'une part la concentration de l'acide nitrique utilisé comme oxydant, d'autre part les températures de chauffage; nous avons employé aussi des catalyseurs.

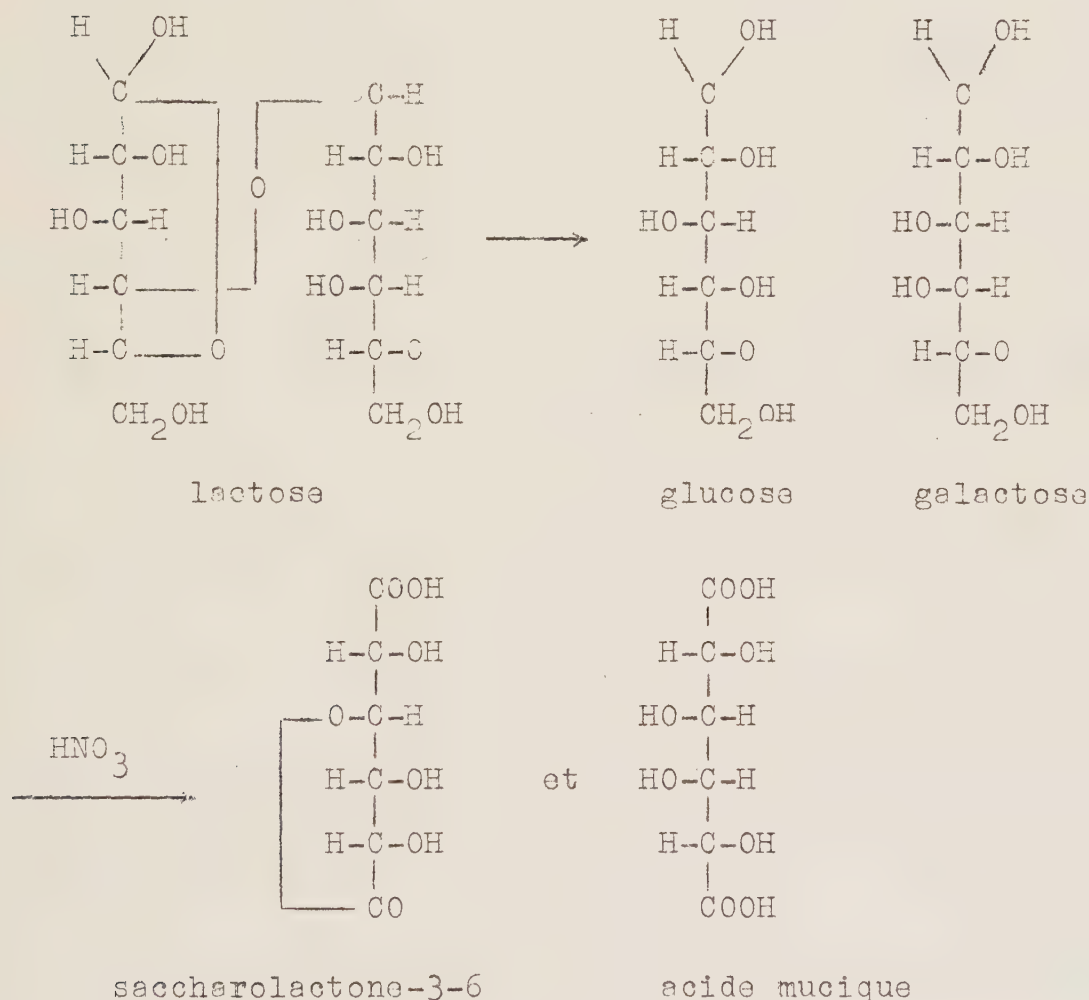
Tous ces essais ont été négatifs; la seule méthode de préparation qui nous ait donné régulièrement de bons rendements est celle préconisée par Haworth & Jones(18) qui oxydent le glucose par l'acide nitrique de densité 1,15 à l'ébullition. Les rendements de quatre opérations varient de 35 à 45 %.

b) Préparation de la monosaccharolactone :

Préparée à partir du saccharate acide de potassium suivant la méthode de F. Smith(19), nous avons obtenu avec un rendement de 37 % un produit fondant à 133-134° qui serait selon Sohst & Tollens la glucosaccharolactone-3-6 et selon F. Smith un mélange des lactones -1-4 et -3-6.

2°/ Préparation de l'acide mucique : (20 à 25)

Oxydation nitrique du lactose :



L'obtention de l'acide mucique est beaucoup plus aisée que celle de l'acide saccharique, cet acide se séparant directement du milieu réactionnel par simple refroidissement. Après filtration l'oxydation est poursuivie par addition d'une nouvelle quantité d'acide nitrique. Ces oxydations successives évitant de pousser chacune d'elle à fond évitent une dégradation trop poussée des molécules de sucre et assurent un meilleur rendement.

Profitant de l'expérience acquise lors de la préparation de l'acide saccharique, nous avons opéré de la manière suivante :

Réactifs : 250g de lactose
400cm³ d'eau
400cm³ HNO₃

Conditions opératoires :

Le mélange réactionnel est porté à 95-100° pendant 45 minutes. Le liquide est ensuite refroidi pendant 12 heures. L'acide mucique précipité est filtré, lavé à l'eau glacée et séché.

Le filtrat est additionné de 200cm³ d'acide nitrique (d=1,33) et chauffé à nouveau pendant une heure. Le refroidissement provoque la précipitation d'une nouvelle quantité d'acide. La solution mère est alors concentrée sous vide à 150cm³. La troisième fraction d'acide mucique ainsi obtenue est jointe aux deux précédentes, au total 106g d'acide mucique.

A la solution concentrée, nous avons ajouté 100cm³ d'acide nitrique de densité 1,33 et le chauffage à 100° poursuivi pendant 45 minutes.

Le précipité formé, très soigneusement lavé à l'eau glacée (pour éliminer l'acide oxalique formé); donne 15g d'acide mucique.

Le rendement en acide mucique établi à partir du galactose est de 86%.

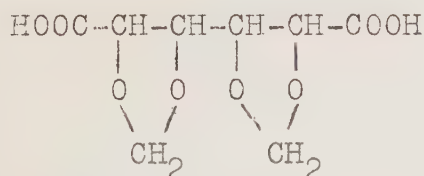
L'acide est recristallisé en passant par le sel de sodium. Après deux recristallisations, le produit obtenu fond à 212°.

P.F. litt. 213° (26)

Récupération du saccharate acide de potassium :

Les eaux-mères, après précipitation de l'acide mucique, sont traitées par une quantité convenable de potasse aqueuse jusqu'à nette alcalinité. L'addition d'acide acétique et le refroidissement provoque la précipitation du saccharate acide de potassium. Le rendement de l'opération est de 32%.

3°/ Préparation de l'acide diméthylène-saccharique :

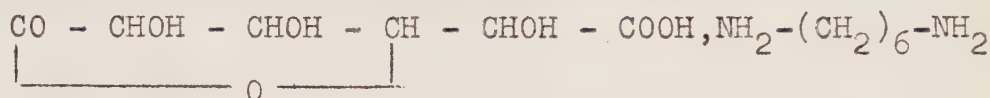


Le mode opératoire utilisé est celui préconisé par Haworth et Jones (18). Il consiste à traiter le saccharate acide de potassium par le paraformaldéhyde en présence d'acide sulfurique. L'acide

diméthylène-saccharique formé est extrait par l'alcool méthylique et estérifié. L'ester diméthylique obtenu (P.F. 157°) est alors saponifié par la baryte, puis le sel est décomposé par l'acide sulfurique. L'acide diméthylène-saccharique obtenu fond à 223°.

Rendement : 11%

4°/ Préparation du saccharate d'hexaméthylène-diamine :



Nous avons conduit plusieurs essais en mélangeant des quantités équimoléculaires de diacide et de diamine dans l'alcool méthylique, l'acétone et l'eau. Ces méthodes sont peu pratiques, car ces solvants ne conviennent pas bien et il faut attendre la cristallisation de la saccharolactone (parfois trois semaines).

Mode opératoire :

Le saccharate acide de potassium est traité suivant la méthode de F. Smith en vue de la préparation de la lactone. La masse vitreuse obtenue après évaporation sous vide est reprise par l'alcool absolu et filtrée pour éliminer le sulfate de potassium. La solution alcoolique de saccharolactone est alors dosée par la potasse N/2 en présence de phénolphthaléine. La solution contenait 152g/litre de saccharolactone.

Dans un ballon à trois tubulures, 15,4g d'Hexaméthylène-diamine sont placés en solution dans 100cm³ d'alcool absolu. Le ballon est mis sous agitation et refroidi par un mélange glace-sel. Par la tubulure latérale la quantité correspondante de la solution acide est ajoutée, soit 167cm³; le sel précipite au cours de l'addition.

La solution refroidie pendant quelques heures est filtrée et le précipité lavé à l'alcool glacé.

Le poids théorique à obtenir était de 40,8g, nous avons obtenu en fait 39g.

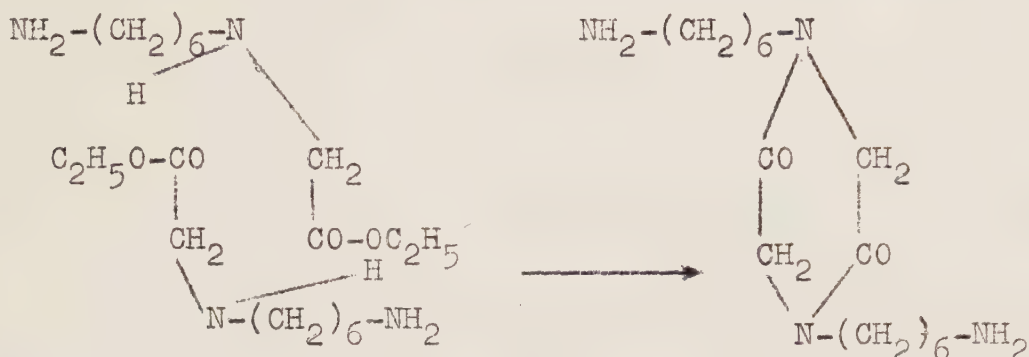
P.F. 135° (bain de mercure)

C₁₂H₂₄O₇N₂ :

Calculé N % : 9,08

Trouvé N % : 9,04 ; 9,16

En fait le diamino-ester ne se formerait qu'intermédiairement et se cycliserait avec élimination de deux molécules d'alcool pour donner la bis(hexaméthylène-6)-I-4 dicéto-2-5 pipérazine, selon le schéma réactionnel :



Mode opératoire :

Dans un ballon de I litre, on place 69g. de diamine bidistillée, qui est ensuite diluée par 200 cm³ de benzène sec.

Une solution de 36,4g. de monochloracétate d'éthyle dans 100 cm³ de benzène est alors ajoutée. Le mélange s'échauffe progressivement et il est bon de refroidir au début pour éviter que le benzène n'entre pas en ébullition. Lorsque la réaction commence à se calmer, le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie à 50° pendant trois heures. Le chlorhydrate précipité est filtré, lavé au benzène et séché. Le poids obtenu est 45g. , soit sensiblement la quantité théorique.

L'évaporation du benzène est poursuivie jusqu'à élimination totale. Le liquide jaunâtre obtenu à un poids de 60g. le rendement en produit brut est donc de 86 %.

Ce liquide est immédiatement recouvert d'une couche d'éther anhydre et porté à la glacière. La masse dure est broyée dans l'éther et la poudre obtenue après évaporation de l'éther sous vide, conservée à la glacière.

Ce produit fond dès la température ordinaire, nous n'avons pu prendre son point de fusion avec précision; d'autre part il est extrêmement hygroscopique.

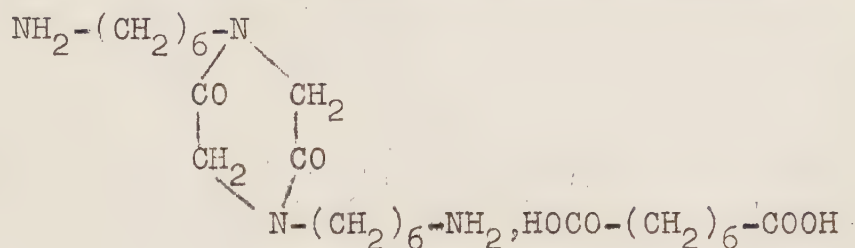
Afin de préciser sa constitution, nous avons fait des dosages conductimétriques et des déterminations cryoscopiques.

Le pourcentage d'azote dosable par conductimétrie par l'acide chlorhydrique N/2, correspondant à la dicétopipérazine, est 8,91. Pratiquement nous avons trouvé des valeurs très voisines: 8,8 ; 8,90 ; 8,95.

Les mesures cryoscopiques ont été effectuées dans l'aniline et le cyclohexanol. Les poids moléculaires obtenus par

cette méthode sont respectivement 302 et 308, le poids moléculaire de la dicétopipérazine préparée étant 312.

8°/ Préparation du sel acide de l'acide adipique et de la bis(hexaméthylèneamino-6)-1-4 dicéto-2-5 pipérazine :



Le mélange de proportions équimoléculaires de diacide et de diamine dans l'alcool éthylique chaud, provoque après refroidissement la précipitation du sel. Ce dernier est alors recristallisé dans l'alcool éthylique et séché sous vide sulfurique, car il s'hydrate lors de la buchnérisation. P.F. 82-83°

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4$ - Calculé N % : 12,22

Trouvé N % : 11,7 ; 11,83

9°/ Préparation de l'hydroxy-12-dodécanoïque :

a) Saponification du sabinat de méthyle :

Dans un ballon à trois tubulures une solution aqueuse de 20g de KOH (500 cm³), additionnée de 60g de sabinat de méthyle est chauffée à l'ébullition pendant 6 heures. Après refroidissement le sel de potassium est filtré puis recristallisé dans l'eau à deux reprises.

b) Isolement de l'hydroxy-12-dodécanoïque :

Pour passer à l'acide sabinique la solution aqueuse chaude de sabinat de potassium est traitée par HCl jusqu'à nette acidité, refroidie sous agitation; l'acide sabinique précipité est filtré, lavé à l'eau jusqu'à neutralité.

Nous avons obtenu 48g d'un acide fondant à 83°. le rendement de la saponification est donc de 86 %.

L'acide ainsi préparé a été recristallisé à quatre reprises dans le benzène, à température aussi basse que possible (65-70°).

Le point de fusion est alors 84° - $84,5^{\circ}$ (microscope)

$C_{12}H_{24}O_3$	-	Calculé	C%	66,66	H%	11,11
		Trouvé	C%	66,57	H%	11,05

10g d'acide purifié ont été fractionnés à partir d'une solution benzénique, tout d'abord en trois fractions :

- 1) 2,8 g P.F. $84-84,5^{\circ}$
- 2) 5 g P.F. $84-84,5^{\circ}$
- 3) 1,4 g P.F. $84-84,5^{\circ}$

Les fractions un et trois sont à nouveau soumises au même processus.

La fraction I donne :

- 4) 0,5 g P.F. $84-84,5^{\circ}$
- 5) 1,2 g P.F. $84-84,5^{\circ}$
- 6) 0,2 g P.F. $84-84,5^{\circ}$

La fraction trois nous a donné deux précipités pesant respectivement 0,2g et 0,8g et dont les points de fusion sont identiques aux précédents.

Le monomère ainsi préparé nous a paru présenter des conditions de pureté suffisante pour pouvoir être utilisé de manière satisfaisante en vue de la polycondensation.

10°/ Préparation de l'hydroxy-12-octadécanoïque :

La préparation de cet acide ou de ses esters, a été réalisée par de nombreux auteurs à partir de l'acide ricinoléique ou d'un ester, ou même directement à partir de l'huile de ricin (27 à 30).

Nous l'avons préparé par hydrogénation sous légère pression en présence de nickel Raney, du ricinoléate de méthyle préparé par la méthode de Haller (31).

a) Préparation du ricinoléate de méthyle :

Un mélange de 1.500g d'huile de ricin, 2.500 cm³ de CH₃OH et de 50 cm³ d'acide chlorhydrique commercial, est porté à l'ébullition pendant 8 heures.

Le mélange réactionnel refroidi est additionné d'un égal volume d'eau. La couche supérieure est alors lavée jusqu'à neutralité (tournesol), afin d'éviter toute catalyse de la déshydratation lors de la distillation sous vide.

Séchée sur sulfate de sodium, l'huile réchauffée, est filtrée et enfin rectifiée sous vide (3m/m).

1.500g d'huile de ricin permettent d'obtenir 400 g de ricinoléate de méthyle (P.E. 186-192° s/s 3m/m).

b) Hydrogénation, saponification, obtention de l'acide :

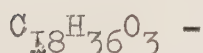
30 g de ricinoléate de méthyle dans 200 cm³ d'alcool méthylique, additionnés de 9 g de nickel Raney, sont hydrogénés.

L'opération dure 3 h 30 et la température est maintenue à 50-55°. Après filtration du nickel, et passage de la solution méthylique à la glacière, le précipité obtenu conduit à l'obtention de 47 g d'hydroxystéarate de méthyle soit un rendement de 93%.

L'ester méthylique est recristallisé dans l'alcool méthylique avec traitement par le charbon actif. (P.F. 53)

La saponification est menée de la même manière que pour l'hydroxy-I2-dodécanoïque.

L'hydroxy-I2-octadécanoïque a été purifié par passage au sel de potassium. On ajoute peu à peu l'acide à une solution aqueuse de potasse caustique. Par refroidissement le sel de potassium précipite; il est filtré, lavé. Le sel de potassium est alors repris par l'eau chaude et acidifié. L'acide est à nouveau isolé. Nous avons mené huit recristallisations de ce type. (P.F. 81°)



Calculé: C% 72 ; H% 12

Trouvé: C% 72,07 ; H% 11,87

CHAPITRE II

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYCONDENSATION

DE

L'HYDROXY-12-DODECANOIQUE ET DE L'HYDROXY-12-OCTADECANOIQUE

ETUDE CINETIQUE DE LA POLYCONDENSATION DE L'HYDROXY-I2-OCTADECANOIQUE ET DE L'HYDROXY-I2-DODECANOIQUE

L'étude cinétique de la polyestérification de ces deux acides consistera à suivre la disparition progressive des groupements réactifs en fonction du temps d'une part, et, de la température d'autre part.

La méthode la plus couramment utilisée consiste à doser les groupements terminaux à des intervalles réguliers sur des échantillons prélevés dans la masse réactionnelle (32) (33) (34).

Nous avons préféré utiliser la méthode préconisée par Messieurs Colonge, Guyot et Fichet (35) (36). Ces auteurs suivent la perte de poids d'échantillons d'acide-amino, provoquée par le départ d'eau au cours de la réaction et qui correspond à la disparition des groupements terminaux.

Nous avons utilisé une thermobalance Chevenard qui permet un enregistrement continu du phénomène.

Les raisons de ce choix sont les suivantes :

I) Relative simplicité de mise en œuvre et enregistrement continu. Economie de réactif (2 à 3 g. par essai)

II) Les deux acides étudiés, étaient de prime abord particulièrement bien adaptés à une telle étude. Leurs points de fusion étant aux environs de 80° permettaient la polycondensation à basse température. Nous n'avions alors que peu de chance de décomposition et nous n'avions pas à craindre de dissociation comme dans le cas de sels de diacides et de diamines.

III) Les polyestérifications peuvent être considérées comme étant du troisième ordre, c'est à dire que pour d'égales concentrations en groupements OH et COOH la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des groupements OH et au carré de la concentration des groupements COOH (32).

$$- \frac{dc}{dt} = K.C^3$$

$$2Kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}$$

C étant la concentration des groupements n'ayant pas réagi au temps t
C₀ étant la concentration initiale

Si p est le pourcentage de groupements ayant réagi le degré de

polymérisation $\overline{DP} = \frac{I}{I - p}$, représente le nombre moyen de molécules de base.

En négligeant l'effet de la diminution de volume due à la perte d'eau, on pourra écrire :

$$C = C_0 (I - p)$$

$$\text{et} \quad 2C_0^2 \cdot Kt = \frac{I}{(I - p)^2} - I$$

$$\overline{DP} = (C_0 \cdot Kt + I)^{1/2}$$

Le degré de polymérisation est proportionnel à la racine carrée du temps, ce qui explique que ces réactions soient lentes.

Dans ces conditions, la vitesse dépendant de la température, on est amené à travailler à des températures de l'ordre de 200-250°. Leur emploi n'est pas sans inconvénient, eu égard à la stabilité thermique des produits organiques en cause, notamment des hydroxyacides. Des décompositions peuvent se produire, principalement des décarboxylations, ainsi que des réactions secondaires qui diminueront l'intérêt des mesures de poids moléculaire par dosages des groupes terminaux.

Une autre solution réside dans l'emploi d'un catalyseur acide. On constate que la réaction devient du second ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = K' C_{\text{cat.}} \cdot C^2$$

La concentration de catalyseur étant supposée constante on a :

$$K t = \frac{I}{C} - \frac{I}{C_0}$$

$$K t = \frac{I}{C_0(I-p)} - \frac{I}{C_0}$$

$$\overline{DP} = C_0 Kt + I$$

Le degré de polymérisation est une fonction linéaire du temps. Mais alors le dosage nous donne l'acidité globale; Flory a établi une formule qui permettrait d'obtenir le poids moléculaire dans ces conditions, l'essai que nous en avons fait ne nous a pas donné satisfaction.

La thermogravimétrie nous permettait par contre d'utiliser un catalyseur, puisque nous n'avons plus besoin de dosages, et, dès lors, d'opérer à faible température. Cette dernière condition étant essentielle puisque on doit éviter toute perte de réactif.

Conditions opératoires :

Un certain nombre de conditions doivent être satisfaites en vue d'obtenir des résultats donnant le maximum de précisions possibles et susceptibles d'être reproduits.

1) Pesée du monomère et du catalyseur à l'abri de l'air

L'acide para-toluène monosulfonique monohydraté utilisé s'hydratant à l'air. On se sert pour cela d'un pèse-filtre qui pourra s'adapter au support de la thermo-balance.

2) Equilibrage du pèse-filtre à l'abri de l'air : (Fig. II)

Un tube de pyrex de diamètre légèrement inférieur à celui du four repose sur la butée en fibro-ciment, tandis qu'il dépasse juste le sommet du four quand celui-ci est en position haute. L'extrémité supérieure de ce tube porte une arrivée d'azote et une gaine thermométrique. L'extrémité inférieure est fermée par un bouchon rodé portant une petite ouverture pour le passage du porte objet.

Ce système présente les avantages suivants :

- En faisant passer préalablement un courant d'azote dans ce tube, la substance qui y est introduite se trouve immédiatement à l'abri de l'air.

- L'équilibrage est aisé puisque le support et le pèse-filtre restent visibles.

- Le four peut déjà être mis en température, il suffira de l'abaisser pour commencer la polycondensation. La température à laquelle on désire travailler est alors assez rapidement atteinte.

La réalisation simultanée des trois dernières opérations permet de gagner beaucoup de temps. Avec l'ancien système ces opérations devaient se faire successivement, d'abord équilibrage en atmosphère ambiante, ensuite abaissement de l'ensemble four gaine de quartz, purge de l'air et enfin mise en température du four.

3) Réglage de l'intensité lumineuse :

L'intensité lumineuse doit être réglée en fonction de la vitesse de rotation et de la dureté de l'émulsion photographique, de façon à obtenir un trait aussi mince que possible.

4) Veiller à la rigoureuse horizontalité du support de la cage photographique.

Plan de travail :

Nous avons effectué les essais suivants :

1) Etude de la stabilité thermique de nos produits afin d'opérer dans des conditions de températures adéquates.

2) Essai d'un produit impur.

3) Essais à température constante pour un même concentration de catalyseur en vue de vérifier la reproductibilité des résultats.

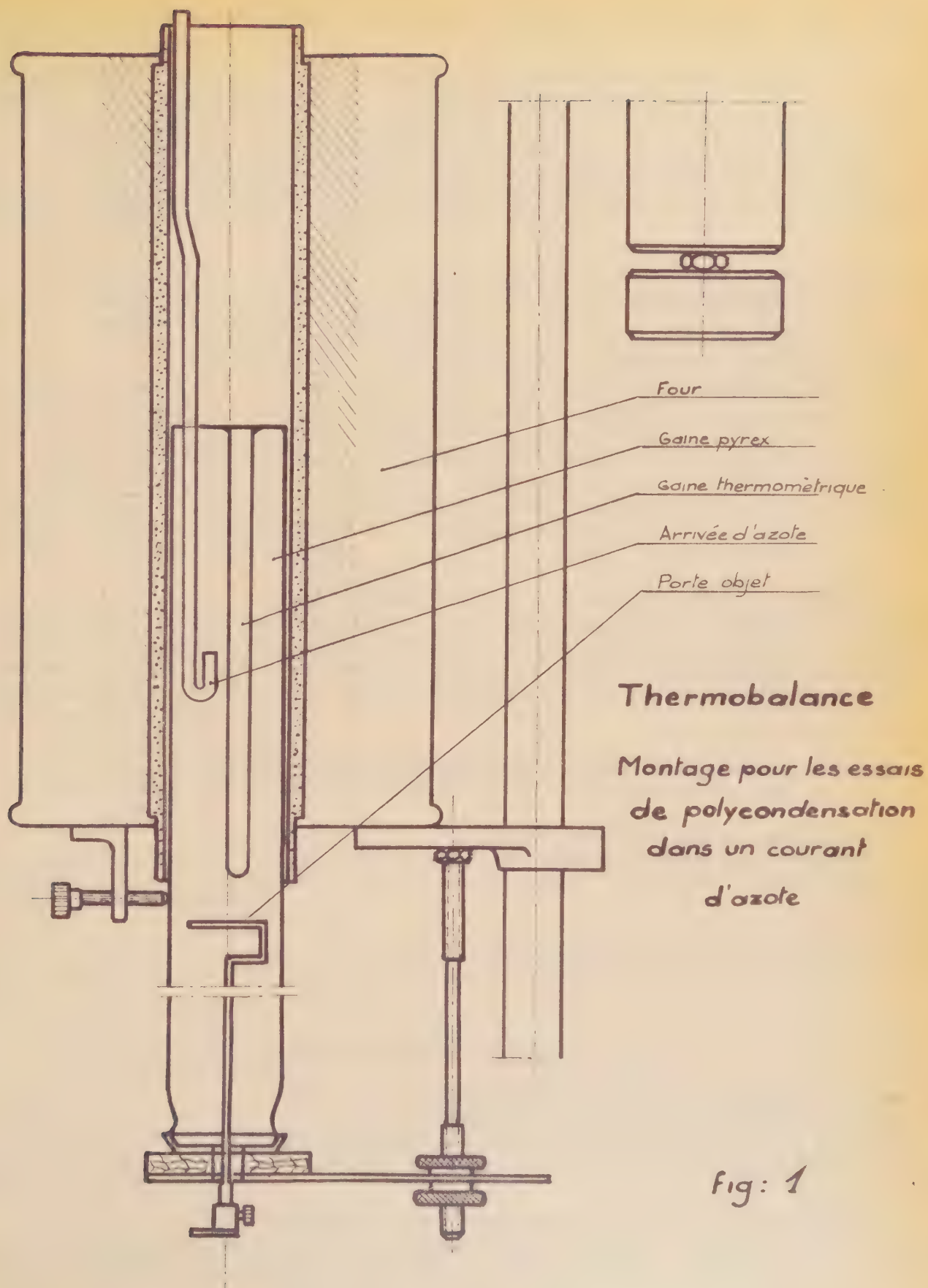


fig: 1

4) Essais de différentes concentrations de catalyseur pour une même température.

5) Etude de la variation de DP en fonction de temps et de la température. Vérification de la loi du second ordre.

Détermination des vitesses de réaction correspondant à chaque température et de l'énergie d'activation.

Calcul des valeurs précédentes par la méthode des équations de régression, qui nous permettent d'obtenir les valeurs numériques les plus probables avec une précision connue.

I) Stabilité thermique de l'hydroxy-I2-octadécanoïque et de l'hydroxy-I2-dodécanoïque

- hydroxy-I2-octadécanoïque : Lorsqu'on effectue une montée linéaire de température de 30° par heure on constate que l'on n'observe pas de perte de poids appréciable avant 160° environ, si l'on opère sans catalyseur. Deux essais effectués à 234° et 203° (37) ont montré que les pertes de poids enregistrées dans ces conditions, étaient supérieures à la théorie. Cette anomalie ne semble d'ailleurs pas provenir de décompositions mais plutôt de volatilisations. Effectivement, un peu de produit se condense sur les parties froides de la gaine et sur la tige support.

Nous avons conduit une autre série d'essais, en présence de catalyseur, à 180° , 155° , 140° . A 180° la perte de poids est encore supérieure à la théorie bien que très faiblement. Par contre les essais à 155° et surtout à 140° ont été satisfaisants. Après 108 heures de chauffage à cette température la perte de poids maximum n'a pas été atteinte.

- hydroxy-I2-dodécanoïque : Les mêmes essais ont été refaits; les résultats obtenus sont sensiblement identiques.

Du point de vue expérimentale nous avons jugé bon dans les expériences suivantes de ne pas dépasser une température de 130° pour l'hydroxy-I2-octadécanoïque, et de 120° pour l'hydroxy-I2-dodécanoïque.

Enfin notons qu'en présence de catalyseur la réaction commence dès que le produit est fondu.

2) Polymérisation d'un produit impur :

Nous avons utilisé pour cela un acide hydroxy-I2-stéarique non purifié de point de fusion 74° et nous avons opéré à 120° en présence de 1% de catalyseur. La même expérience a été reproduite avec un acide purifié de P.F. 81° - 82° avec le même pourcentage de catalyseur.

Pour l'acide impur la constante de vitesse que nous avons calculée est de 0,35 exprimée en heure^{-1} , alors que pour l'acide pur la constante est $k = 0,96 \text{ h}^{-1}$.

A cela il faut ajouter que dans le premier cas la constante de vitesse n'est valable que pour 75% de la réaction

alors que dans le second cas la constante est encore valable pour 94 % de la réaction.

3) Essai de reproductibilité :

Nous avons pensé que les résultats précédents pouvaient provenir d'un fait accidentel et nous avons procédé à de nouveaux essais avec l'acide de P.F. 74°, avec des proportions équivalentes de catalyseur.

Les constantes de vitesse obtenues pour deux expériences successives dans ces conditions sont 0,37 et 0,34 h⁻¹. La précision que l'on a sur ces résultats étant de $\pm 0,07$ ils ne peuvent être considérés comme différents.

4) Influence de la concentration de catalyseur :

L'acide utilisé est l'hydroxy-12-dodécanoïque et le catalyseur, l'acide para-toluène-sulfonique monohydraté.

Dans le domaine étudié, c'est à dire jusqu'à 94% de la réaction, l'emploi de quantités de catalyseur comprises entre ne paraît pas faire varier la vitesse de réaction dans des proportions appréciables; par contre l'emploi de quantités plus importantes de catalyseur paraît devoir diminuer considérablement la vitesse.

Le tableau suivant contient les différentes valeurs de la constante de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur.

% du catalyseur	k	température
1,17%	0,000415 sec ⁻¹	109°
0,4%	0,000442 "	"
4,18%	0,000148 "	"

On sait que le rôle d'un catalyseur est d'augmenter la probabilité d'activation du réactif considéré et par la même d'augmenter le nombre de chocs aboutissant à une réaction chimique. Dans le cas des réactions de polycondensation qui sont lentes, une collision sur 10¹³ entre les réactifs produirait un résultat et la réaction se produira avec une molécule activée.

Ainsi le monomère pourra donner avec le catalyseur un complexe activé K suivant le schéma réactionnel :



qui à son tour pourra entrer en réaction avec une autre molécule de monomère ou de dimère ou tétramère etc... Mais on doit garder à l'esprit que la réaction inverse



dans laquelle le catalyseur se substitue aux molécules de réactifs se produit également. Dès lors, la diminution de la vitesse de réaction lorsqu'on augmente la concentration de catalyseur, pourrait provenir, du moins en partie, du fait que l'on augmente ainsi la probabilité de désactivation (réaction II). La probabilité de choc entre complexe activé et catalyseur étant plus grande qu'entre complexe activé et x mère, les molécules de catalyseur étant plus mobiles.

Il faut tenir compte aussi du fait qu'avec de fortes concentrations de catalyseur, une certaine quantité de celui-ci pourra estérifier le réactif et limiter ainsi la réaction.

- 5) Etude de la variation de DP en fonction du temps et de la température.
Vérification de la loi du second ordre.
Détermination des vitesses de réaction correspondant à chaque température.
Calcul de l'énergie d'activation.

Cette étude a été poursuivie sur les deux acides alcools que nous avons préparés, l'hydroxy-I2-octadécanoïque et l'hydroxy-I2-dodécanoïque.

Les valeurs du degré de polymérisation moyen DP sont déduites directement des pertes de poids par l'intermédiaire de p et de I/I-p; le DP a été mesuré à des intervalles de temps réguliers, soit d'heure en heure, soit de demi-heure en demi-heure.

Les tableaux suivants portent l'indication des conditions opératoires.

I) Hydroxy-I2-octadécanoïque (fig. 2 & 3).

Poids de monomère	% de catalyseur	température
2,8030	0,96	110°
3,0458	0,91	115°
2,503	0,97	120°
2,692	0,96	130°

2) Hydroxy-I2-dodécanoïque

% de catalyseur	Température	% de catalyseur	Température
I, I7	95°	4	100°
I, 01	101°	4, I8	109°
I, I7	109°	4, I8	120°

Variation de DP en fonction du temps et de la température :

Les résultats sont présentés dans l'ordre suivant :

I) Hydroxy-I2-octadécanoïque :

Les quatre températures choisies, couvrent assez bien le domaine dans lequel on peut étudier à la thermo-balance le comportement de cet acide. 140° étant la limite supérieure, au-dessus de laquelle se produisent des pertes de poids autres que celle provenant du départ de l'eau de polycondensation, nous n'avons pas dépassé 130°, conservant ainsi une marge de sécurité de 10°. Pour les températures inférieures nous ne sommes pas descendu au-dessous de 110°, la vitesse de réaction étant déjà lente.

A chaque température correspond un tableau où sont portés les résultats expérimentaux. Le degré de polymérisation et l'étendue de la réaction sont portés en fonction du temps, exprimé en heures.

2) Hydroxy-I2-dodécanoïque :

Pour cet acide nous avons effectué deux séries d'expériences correspondant à deux concentrations de catalyseur. Le temps est ici exprimé en minutes.

L'ensemble des points expérimentaux donné pour chaque température sera utilisé ultérieurement pour le calcul des vitesses de réaction.

De même tous ces points seront repris pour calculer l'énergie d'activation.

I°/ Hydroxy-I2-octadodécanoïque : (fig. 2,3,4)

Température 110°

t(h)	p	DP	t(h)	p	DP
3	0,274	1,37	16	0,784	4,62
4	0,395	1,65	17	0,797	4,92
5	0,475	1,90	18	0,807	5,18
6	0,528	2,11	19	0,819	5,52
7	0,577	2,36	20	0,830	5,88
8	0,619	2,62	21	0,836	6,1
9	0,652	2,87	22	0,841	6,28
10	0,681	3,13	23	0,847	6,53
11	0,704	3,37	24	0,853	6,8
12	0,720	3,57	25	0,857	7
13	0,742	3,87	26	0,860	7,14
14	0,756	4,09	27	0,864	7,46
15	0,770	4,34	28	0,870	7,7

Température 115°

t(h)	p	DP	t(h)	p	DP
3	0,340	1,51	12	0,806	5,15
4	0,457	1,84	13	0,820	5,55
5	0,543	2,18	14	0,835	6,06
6	0,602	2,5	15	0,846	6,5
7	0,648	2,84	16	0,855	6,89
8	0,692	3,24	17	0,867	7,51
9	0,728	3,67	18	0,874	7,93
10	0,768	4,21	19	0,880	8,33
11	0,786	4,67	20	0,9	9

fig: 2

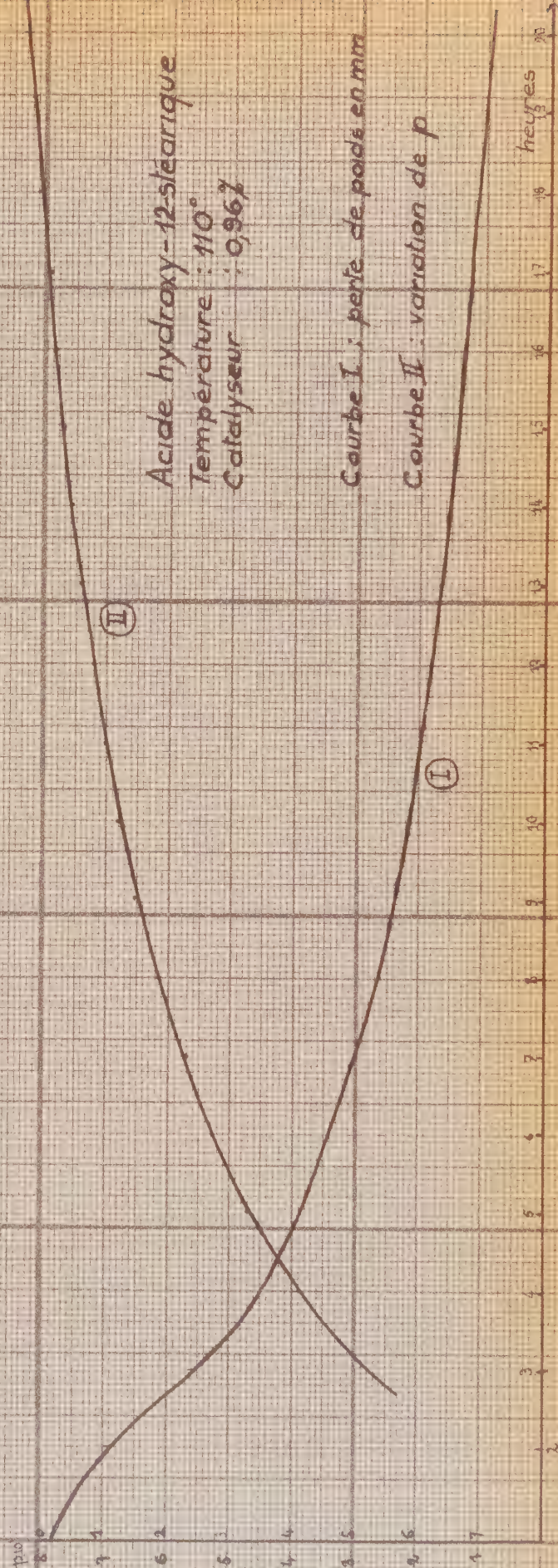
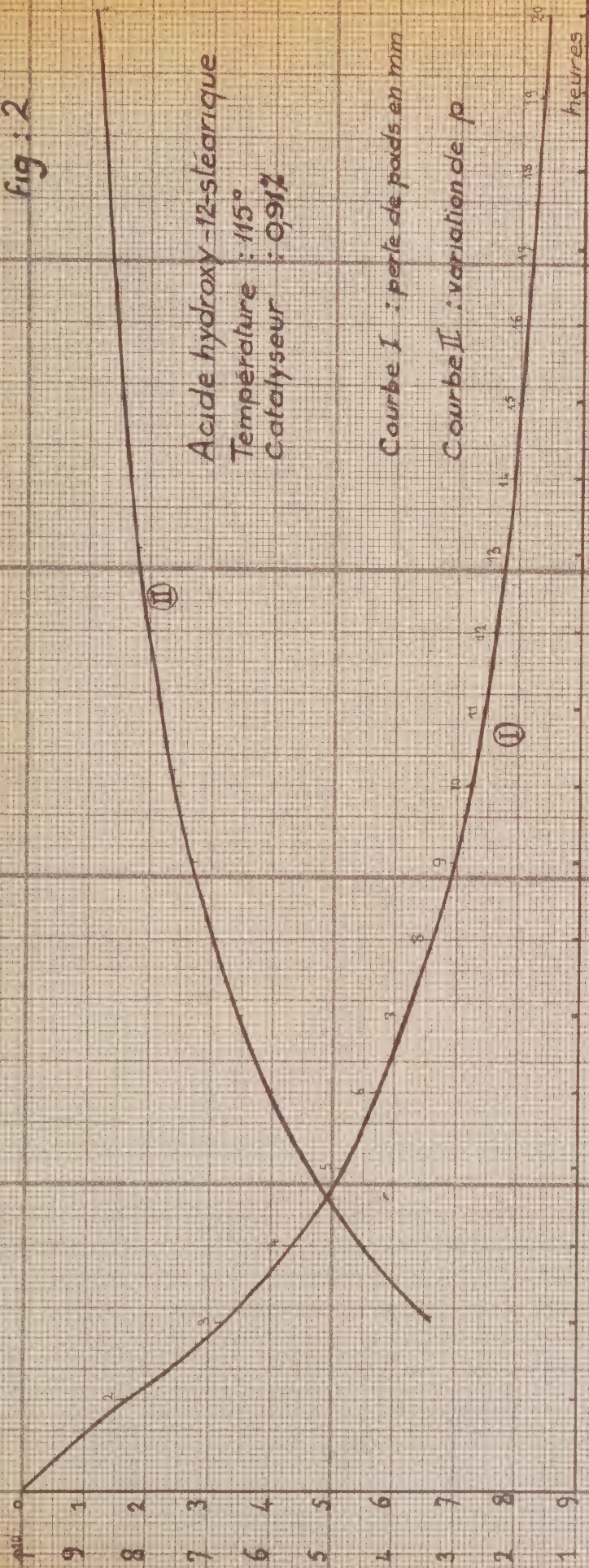
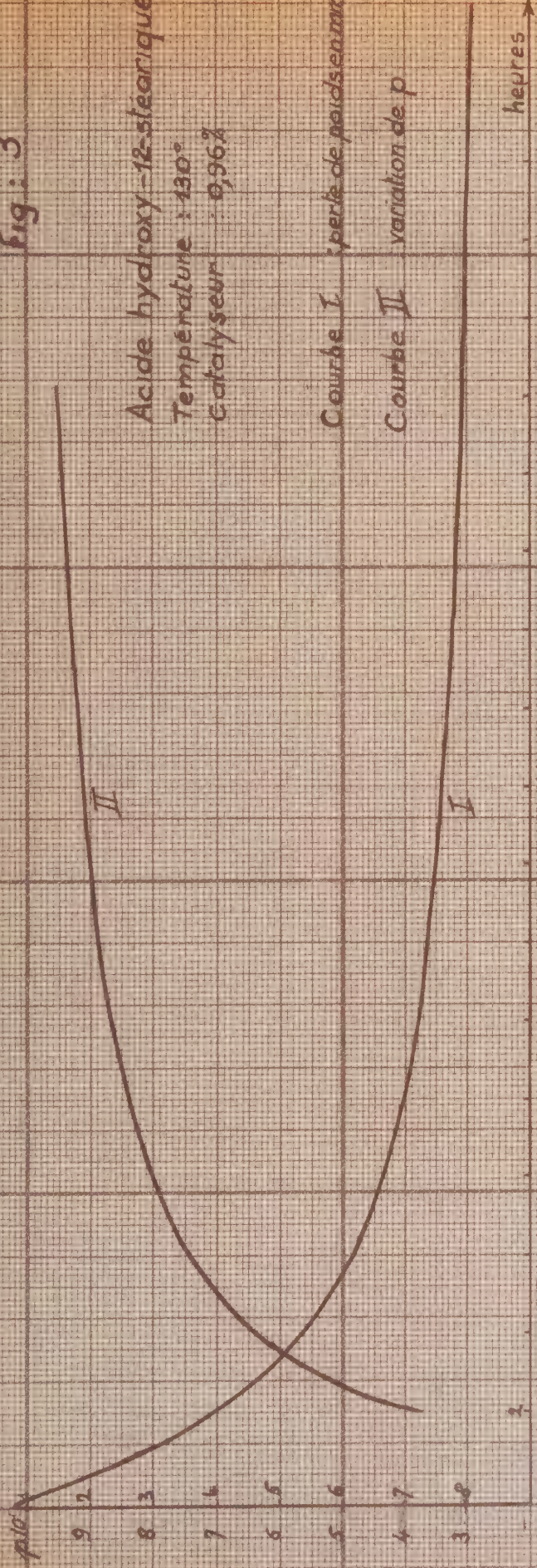


Fig: 3

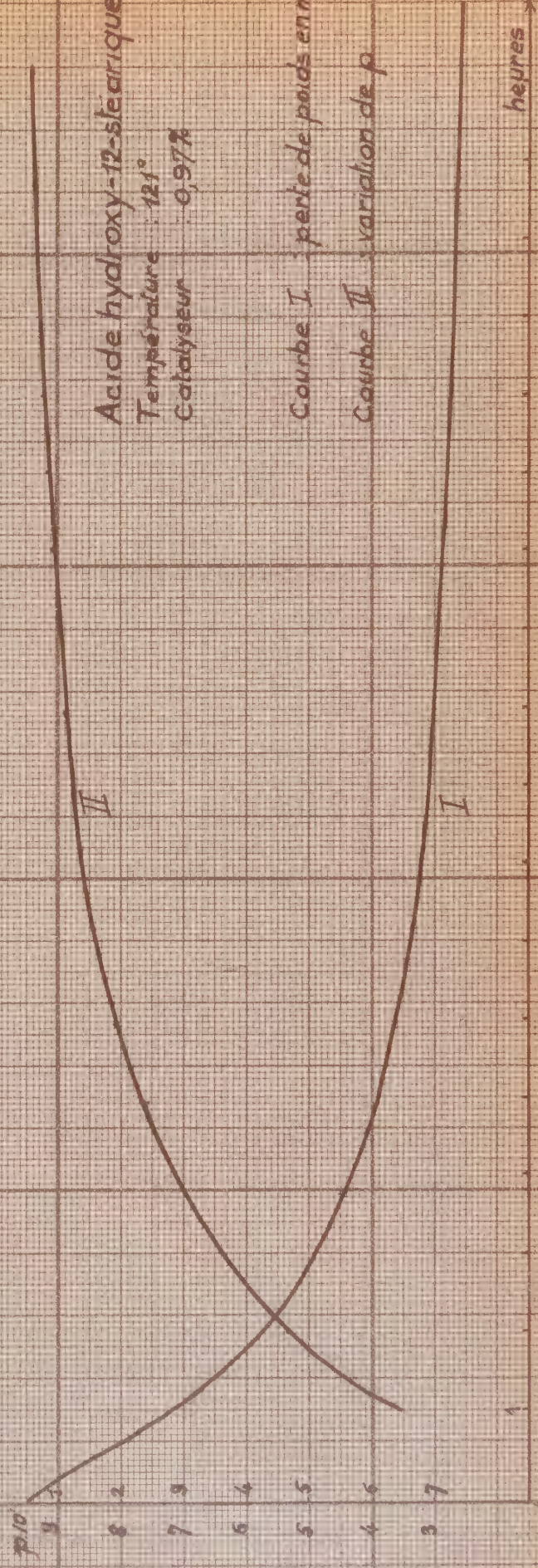
Acide hydroxy-12-stéarique
Température : 130°
Catalyseur : 0,96%

Courbe I : perte de poids en mm
Courbe II : variation de p



Acide hydroxy-12-stéarique
Température : 121°
Catalyseur : 0,97%

Courbe I : perte de poids en mm
Courbe II : variation de p



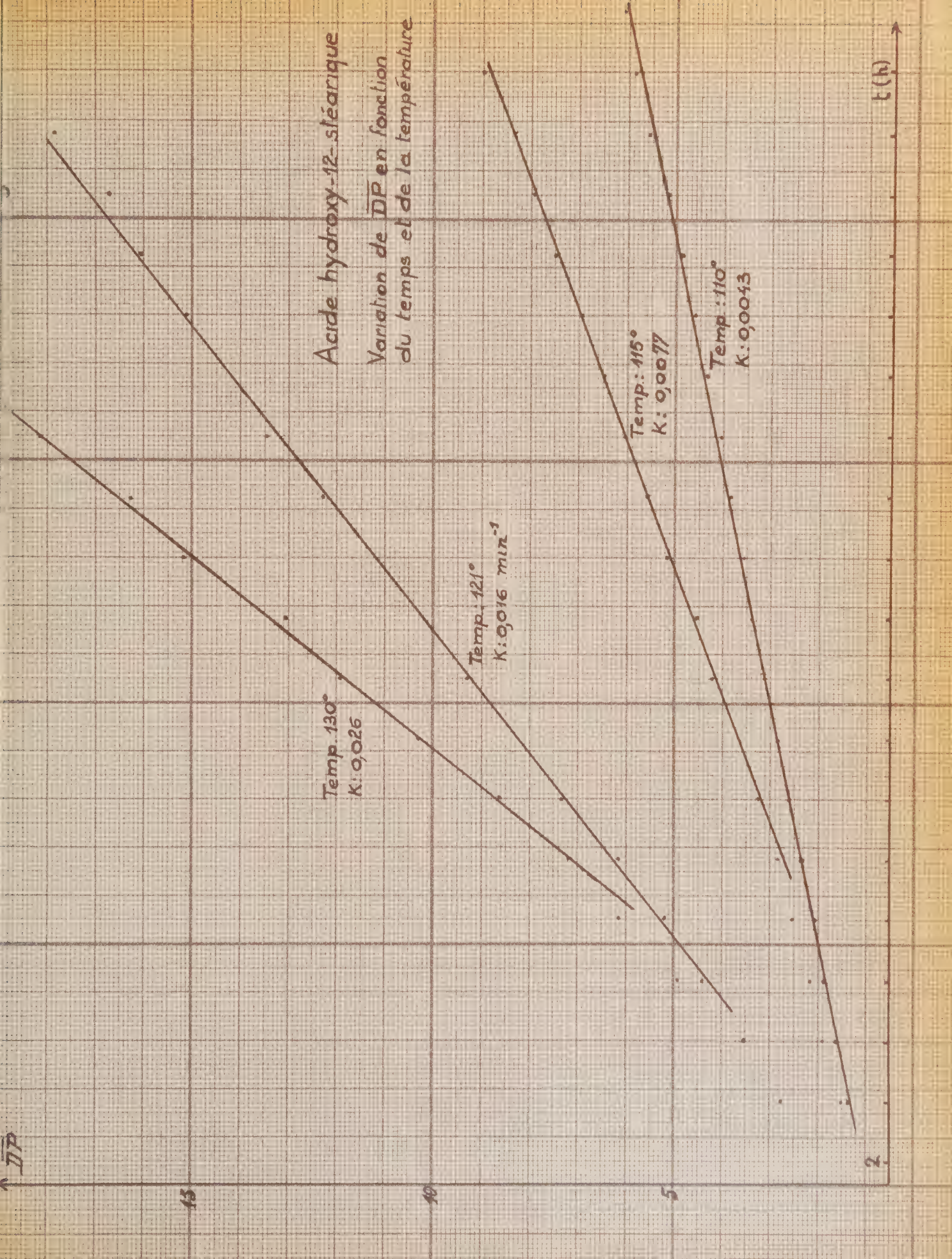


Fig: 5

DP

15

10

5

Hydroxy-12 - do decanoïque

Temp. 120°

Catalyseur 4/18%

Temp. 109°

Catalyseur 4/18%

Temp. 100°

Catalyseur 4%

t(h)

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

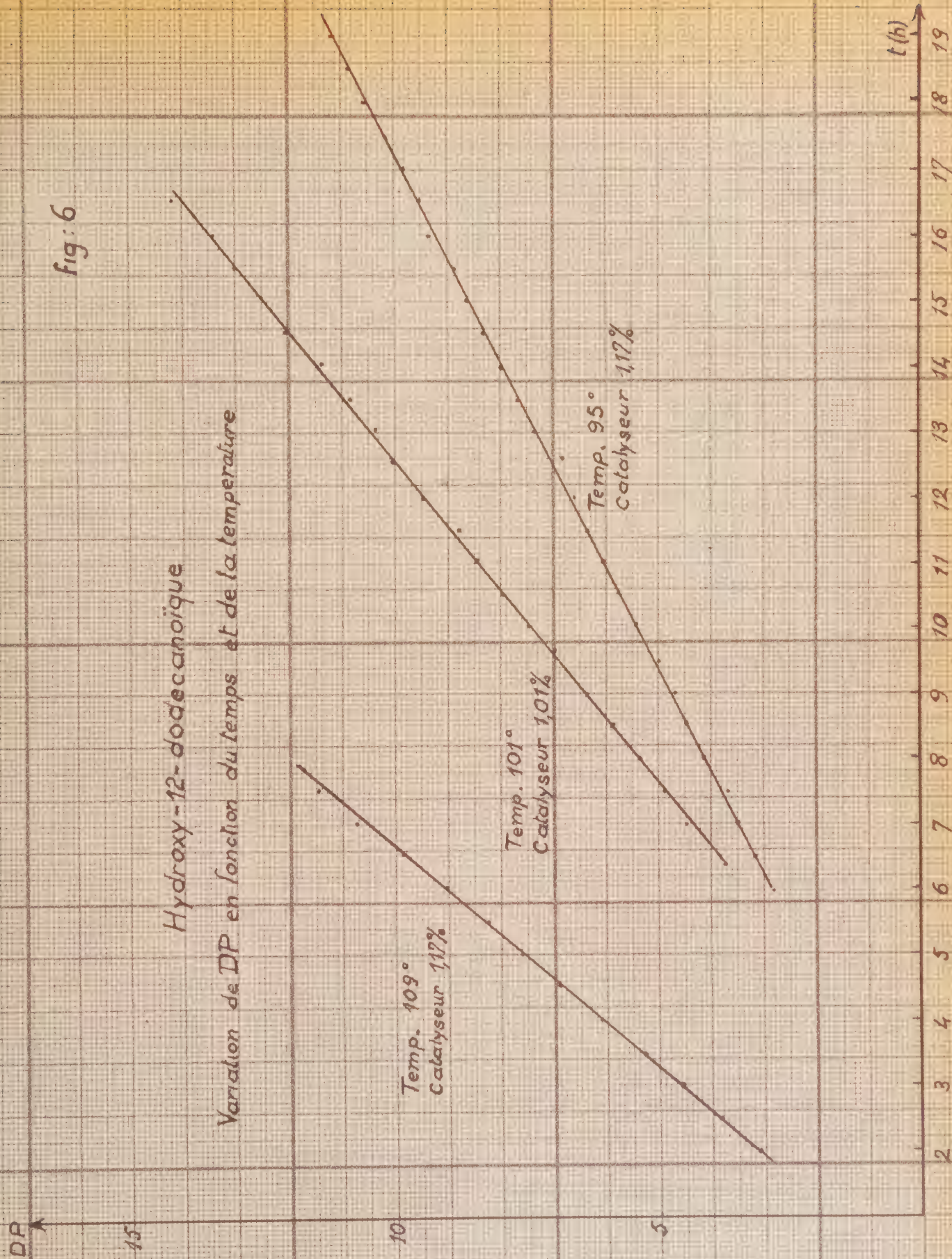
19

20

fig: 6

Hydroxy-12-dodécanoïque

Variation de DP en fonction du temps et de la température



Température 121° (Fig. 4)

t(h)	p	DP	t(h)	p	DP
1	0,362	1,56	11	0,902	10,2
2	0,537	2,16	12	0,914	11,7
3	0,641	2,78	13	0,919	12,34
4	0,720	3,57	14	0,926	13,56
5	0,773	4,40	15	0,930	14,2
6	0,810	5,26	16	0,933	15,1
7	0,838	6,17	17	0,937	16,02
8	0,864	7,35	18	0,940	16,6
9	0,879	8,26	19	0,944	17,85
10	0,893	9,34			

Température 130° (Fig. 4)

t(h)	p	DP	t(h)	p	DP
1	0,167	1,2	8	0,884	8,62
2	0,376	1,6	9	0,903	10,33
3	0,657	2,5	10	0,916	11,94
4	0,740	3,84	11	0,923	13
5	0,798	4,95	12	0,934	15,2
6	0,838	6,17	13	0,939	16,4
7	0,869	7,19	14	0,945	18,2
			15	0,949	19,9

2°) Hydroxy-I2-dodécanoïque (fig 5)a) quantité de catalyseur 4%

Température 100°

t(min.)	DP	t(min.)	DP
300	2,8	780	4,23
330	2,9	810	4,33
360	3,	840	4,41
390	3,1	870	4,6
420	3,15	900	4,65
450	3,2	930	4,72
480	3,32	960	4,8
510	3,41	990	4,9
540	3,62	1020	5,
570	3,65	1050	5,12
600	3,7	1080	5,19
630	3,79	1110	5,31
660	3,93	1140	5,48
690	3,95	1170	5,51
720	4,1	1200	5,6
750	4,17		

Température 109°

t(min.)	DP	t(min.)	DP
60	1,8	510	5,5
90	2	540	5,7
120	2,2	570	5,9
150	2,4	600	6,25
180	2,7	630	6,6
210	2,9	660	7
240	3,1	690	7,15
270	3,4	720	7,45
300	3,6	750	7,7
330	3,9	780	7,9
360	4,2	810	8,4
390	4,4	840	8,6
420	4,75	870	8,72
450	4,9	900	9,15
480	5,2	930	9,35
		960	9,73

Température 120°

t(min.)	DP	t(min.)	DP
360	4,9	570	10,8
390	5,8	600	11,7
420	6,8	630	12,5
450	7,8	660	13,35
480	8,5	690	14,1
510	9,2	720	15,2
540	10,1	750	16,3

b) Quantité de catalyseur 1% (fig. 6)

Température 95°

t(min.)	DP	t(min.)	DP
360	2,84	780	7,4
390	3,2	810	7,7
420	3,52	840	8
450	3,7	870	8,4
480	4,2	900	8,7
510	4,5	930	8,9
540	4,7	960	9,4
570	5	990	9,6
600	5,4	1020	9,9
630	5,8	1050	10,2
660	6,1	1080	10,6
690	6,35	1110	10,9
720	6,6	1140	11,2
750	6,8		

Température 109°

t(min.)	DP	t(min.)	DP
120	3,1	300	7,65
150	3,8	330	8,32
180	4,6	360	9,15
210	5,3	390	9,9
240	6,1	420	10,8
270	6,9	450	11,5

Température 101°

t(min.)	DP	t(min.)	DP
420	4,5	720	9,5
450	4,9	750	10,1
480	5,35	780	10,4
510	5,9	810	10,9
540	6,4	840	11,4
570	7,	870	12,1
600	7,5	900	12,6
630	8	930	13,1
660	8,5	960	13,5
690	8,9	990	14,3

Vérification de la loi du second ordre :

Si la réaction obéit à la loi du second ordre on doit trouver une relation linéaire entre DP et le temps. Fig. (4,5,6) DP est porté en fonction de t pour les expériences précédentes.

Dans leur ensemble les résultats répondent bien à cette condition.

Pour l'hydroxy-12-octadécanoïque les points expérimentaux s'alignent particulièrement bien pour les quatre températures envisagées et ceci jusqu'à 94% environ de la réaction. Les expériences effectuées par Flory (38) et Ivanoff (33) sur la polyesterification catalysée de diacides et de glycols montrent que la réaction se poursuit au-delà sans diminution appréciable de la vitesse jusqu'à 98%.

Avec la thermo-balance, on ne saurait guère obtenir de valeurs de DP pour un rendement de la réaction supérieur à 94%, dans les meilleures conditions, puisque nous sommes limités par la sensibilité de la balance et de la finesse de l'enregistrement.

CALCUL DES VITESSES DE REACTION

Nous avons tiré des résultats précédents les constantes de vitesse. Nous nous sommes efforcés, d'utiliser dans les meilleures conditions possibles, l'information dont nous disposons, ce qui nous permet de donner, en même temps que les constantes de vitesse, une estimation de l'erreur possible.

Le calcul des équations des droites représentatives de la variation de DP en fonction du temps, a été mené à l'aide d'une équation de régression linéaire à une seule variable indépendante : le temps. (39)(60)

$$DP = a + k (t - t_0)$$

La valeur choisie de a sera simplement la moyenne $\overline{DP}$ des valeurs observées du degré de polymérisation.

La valeur de k est tirée de la somme des produits de DP et t :

$$k = \frac{S[DP (t - \bar{t})]}{S(t - \bar{t})^2}$$

Nous pouvons ainsi obtenir les estimations, calculables d'après les données, des deux paramètres indispensables pour spécifier la ligne droite.

I°) Hydroxy-I2-octadodécanoïque :

Température 110°

On utilise les valeurs de DP depuis t = 7 jusqu'à t = 28
Le calcul est résumé dans le tableau suivant.

$S(t) = 403$	$\bar{t} = 15,5$
$S(DP) = 118,37$	$\overline{DP} = 4,55$
$S(DP.t) = 2210,44$	$S(t^2) = 7709$
$\overline{DPS}(t) = 6246,5$	$\bar{t}S(t) = 1833,65$
Or $S[DP(t - \bar{t})] = S(DP.t) - \overline{DPS}(t)$	
$S(t - \bar{t})^2 = S(t^2) - \bar{t}.S(t)$	
$k = 0,259 \text{ h}^{-1}$	
$DP = 4,55 + 0,259 (t - 15,5)$	
$DP = 0,259 (t + 2,1)$	

Température 115°

Depuis $t = 6$ jusqu'à $t = 20$

$$S(DP) = 84,05 \quad \overline{DP} = 5,603$$

$$S(t) = 195 \quad \overline{t} = 13$$

$$S(DP \cdot t) = 1222,42 \quad S(t^2) = 2815$$

$$\overline{DP} \cdot S(t) = 1092,6435 \quad \overline{t} \cdot S(t) = 2535$$

$$k = 0,463 \text{ h}^{-1}$$

$$DP = 5,60 + 0,463 (t - 13)$$

$$DP = 0,463 (t - 0,9)$$

Température 121°

Depuis $t = 6$ jusqu'à $t = 19$

$$S(DP) = 164,01 \quad \overline{DP} = 11,72$$

$$S(t) = 175 \quad \overline{t} = 12,5$$

$$S(DP \cdot t) = 2270,12 \quad S(t^2) = 2415$$

$$\overline{DP} \cdot S(t) = 2051 \quad \overline{t} \cdot S(t) = 2187,5$$

$$k = 0,963 \text{ h}^{-1}$$

$$DP = 0,963 (t - 0,33)$$

Température 130°

Depuis $t = 7$ jusqu'à $t = 15$

$$S(DP) = 120,82 \quad \overline{DP} = 13,424$$

$$S(t) = 99 \quad \overline{t} = 11$$

$$S(DP \cdot t) = 1423,92 \quad S(t^2) = 1149$$

$$\overline{DP} \cdot S(t) = 1328,58 \quad \overline{t} \cdot S(t) = 1089$$

$$k = 1,582 \text{ h}^{-1}$$

$$DP = 13,42 + 1,58 (t - 11)$$

$$DP = 1,58 (t - 2,55)$$

Nous avons aussi calculé une estimation de l'erreur type sur les pentes des droites précédentes. Pour cela on calcul d'abord

$$S (DP - DP_c)^2$$

ou DP_c représente les DP calculés à partir des équations déduites des résultats.

$$S(DP - DP_c)^2 = S(DP - \overline{DP})^2 - k^2 S(t - \bar{t})^2$$

ou encore en transformant :

$$S(DP - \overline{DP})^2 = S(DP^2) - \overline{DP} \cdot S(DP) - k \cdot S[DP(t - \bar{t})]$$

On en déduit une valeur "s"

$$s^2 = \frac{1}{n - 2} S(DP - DP_c)^2$$

L'erreur type estimée est alors calculée à partir du rapport

$$\frac{s}{\sqrt{S(t - \bar{t})^2}}$$

Calcul de l'erreur type

Température 110°			
$S(DP^2) =$	635,4283	$s^2 =$	$0,8942/24 = 0,03725$
$kS[DP(t-\bar{t})] =$	97,737	$s/\sqrt{S(t-\bar{t})^2} =$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
$DP \cdot S(DP) =$	538,5385	$k =$	$0,26 \pm 0,012$
Température 115°			
$S(DP^2) =$	531,1799	$s^2 =$	0,0058
$\overline{DP} \cdot S(DP) =$	470,9573	erreur-type =	0,0045
$KS[DP(t-\bar{t})] =$	60,153	$K =$	$0,463 \pm 0,009$
Température 121°			
$S(DP^2) =$	164,01	$s^2 =$	0,2742
$\overline{DP} \cdot S(DP) =$	1922,19	erreur-type =	0,034
$kS[DP(t-\bar{t})] =$	211,012	$k =$	$0,96 \pm 0,07$

Température 130°

$S(DP^2) = 1772,2924$	$s^2 = 8,6 \cdot 10^{-3}$
$k.S DP(t-\bar{t}) = 150,8278$	erreur-type = $9,27 \cdot 10^{-2}$
$\overline{DP}.S(DP) = 1621,4044$	$k = 1,58 \pm 0,18$

2°) Hydroxy-12-dodécanoïque

a) Catalyseur 4%

En reprenant pour cette série d'expériences la méthode de calcul utilisée précédemment, nous obtenons les résultats suivants ou les constantes de vitesse sont exprimées en minutes⁻¹

Température 100°

$$DP = 4,18 + 3,104 \cdot 10^{-3} (t - 750)$$

$$DP = 3,104 \cdot 10^{-3} (t + 597)$$

Température 109°

$$DP = 5,566 + 8,89 \cdot 10^{-3} (t - 510)$$

$$DP = 8,89 \cdot 10^{-3} (t + 116)$$

Température 120°

$$DP = 10,64 + 2,816 \cdot 10^{-2} (t - 555)$$

$$DP = 2,81 \cdot 10^{-2} (t - 177)$$

Erreur-type :

$$100^\circ : 4,7 \cdot 10^{-4}$$

$$109^\circ : 8,1 \cdot 10^{-5}$$

$$120^\circ : 3,2 \cdot 10^{-4}$$

D'où :

$$100^\circ : k = 3,10 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-4}$$

$$109^\circ : k = 8,9 \cdot 10^{-3} \pm 1,6 \cdot 10^{-4}$$

$$120^\circ : k = 2,81 \cdot 10^{-2} \pm 6,4 \cdot 10^{-4}$$

b) Catalyseur I₉₀

Température 95°

$$DP = 7,022 + 1,086 \cdot 10^{-2} (t - 750)$$

$$DP = 1,08 \cdot 10^{-2} (t - 103)$$

Température 101°

$$DP = 9,24 + 1,702 \cdot 10^{-2} (t - 705)$$

$$DP = 1,702 \cdot 10^{-2} (t - 161)$$

Température 109°

$$DP = 7,26 + 2,5 \cdot 10^{-2} (t - 285)$$

$$DP = 2,5 \cdot 10^{-2} (t + 5,6)$$

Erreur-type :

$$95^\circ : 2,12 \cdot 10^{-5}$$

$$101^\circ : 1,3 \cdot 10^{-4}$$

$$109^\circ : 1,7 \cdot 10^{-3}$$

D'où :

$$95^\circ : k = 1,08 \cdot 10^{-2} \pm 4,2 \cdot 10^{-5}$$

$$101^\circ : k = 1,70 \cdot 10^{-2} \pm 2,6 \cdot 10^{-4}$$

$$109^\circ : k = 2,5 \cdot 10^{-2} \pm 3,4 \cdot 10^{-3}$$

Calcul de l'énergie d'activation :

Sachant que l'énergie d'activation est donnée par l'expression :

$$k = A. e^{-E/RT}$$

on pourra calculer directement l'énergie d'activation à l'aide des valeurs logarithmiques des constantes de vitesse. On aura alors à calculer les coefficients de l'équation suivante :

$$\log.k = \log.A - \frac{E}{2,3.R.T}$$

En fait , nous verrons qu'en utilisant cette méthode, l'incertitude est assez grande quant à la valeur de ces coefficients

Energie d'activation de la réaction de polycondensation de l'hydroxy-I2-dodécanoïque contenant 4% de catalyseur

1°) Méthode directe : Relation $\log.k = a + b(I/T)$

100°	: k = 0,003104	log.k = 3,49142	I/T.10 ³ = 2,681
109°	: k = 0,00899	log.k = 3,94980	I/T.10 ³ = 2,617
120°	: k = 0,02816	log.k = 2,44963	I/T.10 ³ = 2,544

$$S(\log.k) = -6,10955$$

$$\overline{\log.k} = -2,03651$$

$$S(I/T) = 7,842$$

$$\overline{I/T} = 2,6143$$

$$S(\log.k.I/T) = -16,036032$$

$$S(I/T^2) = 20,508836$$

$$\log k S(\log k) = -15,972196$$

$$\overline{I/T}.S(I/T) = 20,498988$$

$$b = -6,79$$

L'erreur-type sur ce résultat est de 1,6

On a donc $6,79 \pm 3,2$

L'erreur sur E sera donc considérable; on peut simplement dire que la valeur de E doit être de l'ordre de 30.000

2°) Méthode des régressions partielles

Nous avons alors utilisé une méthode nous permettant de

conculure avec plus de certitude.

Les équations donnant les constantes de vitesse étant mises sous la forme :

$$DP = k (t - t_0)$$

on aura en prenant le logarithme :

$$\log DP = \log k + \log (t - t_0)$$

et en remplaçant $\log k$ par sa valeur il vient :

$$\log DP = \log A - \frac{E}{2,3 R T} + \log (t - t_0)$$

Pour simplifier les notations écrivons :

$$\begin{aligned} \log DP &= X_0, \quad \frac{10^3}{T} = X_2, \quad \log A = a \\ \log(t - t_0) &= X_I, \quad \frac{-E}{2,3 \cdot 10^3 \cdot R} = b_2 \end{aligned}$$

L'équation s'écrit :

$$X_0 = a + b_I X_I + b_2 X_2$$

Pour résoudre cette équation, supposons d'abord que X_I, X_2, X_0 , sont calculés d'après leurs valeurs moyennes, et formons les deux équations :

$$\begin{aligned} b_I S(X_I^2) + b_2 S(X_I X_2) &= S(X_I X_0) \\ b_I S(X_I X_2) + b_2 S(X_2^2) &= S(X_2 X_0) \end{aligned}$$

que l'on résoud, en deux temps :

Tout d'abord recherche des solutions des deux suites de deux équations simultanées suivantes :

$$\begin{aligned} b_I S(X_I^2) + b_2 S(X_I X_2) &= 1,0 \\ b_I S(X_I X_2) + b_2 S(X_2^2) &= 0,1 \end{aligned}$$

Les solutions sont :

$$b_I = C_{II} , C_{I2}$$

$$b_2 = C_{I2} , C_{22}$$

une fois les valeurs de C connues, les coefficients seront obtenus dans le cas particulier en calculant $S(X_I X_0)$ et $S(X_2 X_0)$ que l'on substitue dans les formules :

$$b_I = C_{II} S(X_I X_0) + C_{I2} S(X_2 X_0)$$

$$b_2 = C_{I2} S(X_I X_0) + C_{22} S(X_2 X_0)$$

En fait dans les équations précédentes, puisque nous avons supposé les valeurs de X_0 , X_I , X_2 , calculées d'après leurs valeurs moyennes, nous devons écrire :

$$S(X_I - \bar{X}_I)^2 \text{ pour } S(X_I^2)$$

$$\text{et } S(X_I - \bar{X}_I)(X_2 - \bar{X}_2) \text{ pour } S(X_I X_2)$$

Nous avons utilisé les valeurs de t et DP suivantes

t	DP _{I00°}	DP _{I09°}	DP _{I20°}
390	3,1	4,4	5,8
420	3,15	4,75	6,8
450	3,2	4,9	7,8
480	3,32	5,2	8,5
510	3,41	5,5	9,2
540	3,62	5,7	10,1
570	3,65	5,9	10,8
600	3,7	6,25	11,7
630	3,79	6,6	12,5
660	3,93	7	13,35
690	3,95	7,15	14,1
720	4,1	7,45	15,2
750	4,17	7,7	16,3

Le tableau suivant résume les calculs :

$S(X_0)$	= 30,55739	$\bar{X}_0$	= 0,7852
$S(X_I)$	= 110,11814	$\bar{X}_I$	= 2,823542
$S(X_2)$	= 101,946	$\bar{X}_2$	= 2,614
$S(X_0^2)$	= 25,658402	$S(X_0 X_I)$	= 85,12794967
$S(X_I^2)$	= 312,773628434	$S(X_0 X_2)$	= 79,46482688
$S(X_2^2)$	= 266,609018	$S(X_I X_2)$	= 288,285412
$S(X_0 - \bar{X}_0)^2$	= 1,716076	$S[X_0(X_I - \bar{X}_I)]$	= - 1,15181538
$S(X_I - \bar{X}_I)^2$	= 1,85054812	$S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)]$	= - 0,41190304
$S(X_2 - \bar{X}_2)^2$	= 0,122174	$S[X_I(X_2 - \bar{X}_2)]$	= 0,436600
C_{II}	= 3,4444	s	= 4,141.10 ⁻²
C_{I2}	= -12,55512	$s\sqrt{C_{II}}$	= 0,076
C_{22}	= 53,21542	$s\sqrt{C_{22}}$	= 0,302
b_I	= 1,203	$t = \frac{b_I - 1}{s \sqrt{C_{II}}}$	= 1,33
b_2	= -7,45		

Les écarts types de b_I et b_2 sont respectivement :

$$s\sqrt{C_{II}} \quad \text{et} \quad s\sqrt{C_{22}}$$

La valeur de s étant obtenu à partir de la formule :

$$s^2 = \frac{S(X_0 - \bar{X}_0)^2 - b_I S X_0(X_I - \bar{X}_I) - b_2 S X_0(X_2 - \bar{X}_2)}{36}$$

Si la réaction est effectivement du deuxième ordre b_I doit être égal à l'unité. Nous trouvons $b_I = 1,2$ mais si l'on compare cette valeur à 1 au moyen de l'écart type de b_I la valeur t obtenue 1,33 est inférieure à 1,95 qui correspond à un seuil de

probabilité de 0,05, dans ces conditions b_I peut être confondu avec I, la différence ne pouvant être jugée significative.

Quand à la valeur de b_2 , l'incertitude que donnait la précédente méthode de calcul est ici fortement réduite.

$$b_2 = -7,45 \pm 0,6$$

La réaction de polycondensation de l'hydroxy-I2-dodécanoïque en présence de 4% de catalyseur, est bien une réaction du second ordre, et l'énergie d'activation, dans ces conditions, est de : 34.000

Energie d'activation de la réaction de polycondensation de l'hydroxy-I2-octadécanoïque avec 1% de catalyseur :

Disposant de quatre points, nous pouvons espérer une meilleure interprétation avec la méthode directe; en effet tout calcul fait la valeur de b obtenue est ;

$$b = 6,16 \pm 1,4$$

Cependant en utilisant la méthode de régression partielle nous verrons qu'en utilisant trois suites de points expérimentaux au lieu de quatre, nous obtiendrons des résultats plus satisfaisants.

Les valeurs de t et DP employées sont groupées dans le tableau suivant.

t	DP _{I00°}	DP _{II5°}	DP _{I30°}
7	2,36	2,84	7,19
8	2,62	3,24	8,62
9	2,87	3,67	10,33
10	3,13	4,21	11,94
11	3,37	4,67	13,07
12	3,57	5,15	15,2
13	3,87	5,55	16,39
14	4,09	6,06	18,18
15	4,34	6,49	19,9
16	4,62	6,89	

Ces données traitées par la méthode des régressions partielles donnent pour valeur de b_2 :

$$b_2 = -6,075 \pm 0,12$$

$$E = 27.700 \pm 600 \text{ cal/mole}$$

ENERGIE d'activation de la polycondensation de l'hydro-I2-dodécanoïque contenant 1% de catalyseur :

Les résultats sont suffisamment homogènes pour permettre le traitement direct.

On obtient :

$$b = -3,57 \pm 0,12$$

$$E = 16.300 \pm 600 \text{ cal/mole}$$

	Température	k	E
Hydroxy-I2-octa-dodécanoïque	110°	0,259 h ⁻¹	27.700
	115°	0,463 "	
	121°	0,963 "	
	130°	1,58 "	
Hydroxy-I2-dodécanoïque (4%)	100°	3,104.10 ⁻³ min. ⁻¹	34.000
	109°	8,89.10 ⁻³ "	
	120°	2,81.10 ⁻² "	
Hydroxy-I2-dodécanoïque (1%)	95°	1,08.10 ⁻² "	16.300
	101°	1,702.10 ⁻² "	
	109°	2,5.10 ⁻² "	

CHAPITRE III

VISCOSITE DE FUSION

ENERGIE D'ACTIVATION DE L'ECOULEMENT VISQUEUX DES

POLYHYDROXYDODECANOATES

Jusqu'alors nous n'avions fait intervenir que la notion de degré de polymérisation moyen, mais au cours de l'étude des viscosités à l'état fondu et en solution nous aurons à faire appel à différents paramètres définissant la grandeur des molécules :

$\bar{M}_p$: masse moléculaire moyenne en poids.

$\bar{M}_n$: masse moléculaire moyenne en nombre.

$\bar{Z}_p$: longueur moyenne de chaîne en poids.

$\bar{Z}_n$: longueur moyenne de chaîne en nombre.

1°) Poids moléculaire moyen en nombre :

Toute méthode permettant d'atteindre le nombre de molécules présentes dans un poids donné de polymère (pression osmotique, dosage de groupements terminaux) donne le poids moléculaire moyen en nombre, défini comme le rapport du poids de polymère au nombre de molécules qui y sont contenues.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i}$$

M_i est le poids moléculaire des molécules de longueur de chaîne i , et n_i le nombre de molécules de longueur de chaîne i . (40 41)

2°) Poids moléculaire moyen en poids :

Lorsque dans la méthode utilisée intervient non seulement la concentration mais aussi le poids des molécules le poids moléculaire obtenu est le poids moléculaire moyen en poids.

$$\bar{M}_p = \frac{\sum M_i p_i}{\sum p_i}$$

p_i est le poids des molécules de longueur de chaîne i

Pour les polymères de polycondensation $\bar{M}_p$ et $\bar{M}_n$ sont reliés par l'équation suivante : (42, 43, 44)

$$\bar{M} = \bar{M} (1 - p)$$

3°) Longueur moyenne de chaîne en nombre :

Sachant que N_x représente le nombre de molécules possédant x segments, et que Z_x représente la longueur de ces chaînes

$$\bar{Z}_n = \frac{\sum Z_x N_x}{\sum N_x}$$

Connaissant la répartition théorique des espèces moléculaires (42) Flory en a déduit la relation : (44)

$$\bar{Z}_n = z / 1 - p$$

ou z est le nombre d'atomes du segment de base.

4°) Longueur moyenne de chaîne en poids :

$$\bar{Z}_p = \frac{\sum Z_x P_x}{\sum P_x}$$

P_x est le poids total de toutes les molécules ayant une longueur de chaîne x .

Il est alors possible d'obtenir une relation entre $\bar{Z}_p$ et $\bar{Z}_n$:

$$\bar{Z}_n = 1 / 2 \bar{Z}_p = z/2$$

ENERGIE d'ACTIVATION DE L'ECOULEMENT VISQUEUX

Le phénomène d'écoulement du polymère fondu est un problème important, tant du point de vue pratique que du point de vue théorique.

Des polymères, comme le Nylon 66 ou le Térylène, étant fondus à l'état fondu la connaissance de la viscosité de fusion est importante pour la détermination des conditions optima de filature; la relation poids moléculaire viscosité est alors extrêmement intéressante.

D'autre part, l'étude de la viscosité de fusion, amène à considérer les longues chaînes moléculaires comme formées de segments se comportant comme des molécules indépendantes (46) et semble ainsi venir à l'appui de l'hypothèse de Flory (32) selon laquelle, la longueur totale des chaînes influence peu la réactivité des groupements fonctionnels.

Relations entre la viscosité de fusion et le poids moléculaire.

Il existe de nombreuses relations reliant la viscosité et la constitution moléculaire et qui contiennent presque toutes le poids moléculaire ou la longueur de chaîne.

citons notamment l'équation de Dunstan (45)

$$L''n'' = a.M + b$$

ou "n" est la viscosité, M le poids moléculaire, "a" une constante identique pour toutes les séries homologues, "b" un facteur caractéristique de chaque série particulière.

Une autre relation fait intervenir le parachor :

$$L''n'' = \frac{A.L''n'' - B}{T} - 2/3 L''n''CP$$

ou A,B,C, sont des constantes et P le parachor.

Très peu de mesures ont été faites sur les polymères fondus bien que des travaux nombreux aient été entrepris sur les solutions.

Flory et ses collaborateurs ont trouvé une relation empirique reliant la viscosité de fusion et la constitution moléculaire, relation qui s'applique bien pour les polyesters et les polyamides. On peut l'écrire de différentes manières:

$$L''n'' = A + B.M_p^{1/2} \quad (I)$$

ou M_p est le poids moléculaire moyen en poids.

$$L''n'' = A' + B'.Z_p^{1/2} \quad (II)$$

ou Z_p est la longueur moyenne en poids de la chaîne.

$$L''n'' = A'' + B'' \cdot DP^{1/2} \quad (III)$$

La viscosité de fusion est aussi fonction de la température. L'expérience a montré que dans un certain intervalle de température et de poids moléculaire on pouvait écrire :

$$L''n'' = R + C/T \quad (IV)$$

Les équations précédentes s'écriraient alors :

$$L''n'' = D + B \cdot M_p^{1/2} + C/T \quad (V)$$

$$L''n'' = D' + B' \cdot Z_p^{1/2} + C'/T \quad (VI)$$

$$L''n'' = D'' + B'' \cdot DP^{1/2} + C''/T \quad (VII)$$

L'équation (VI) rend particulièrement bien compte des résultats expérimentaux, il semble donc que l'on doive du moins pour les polyesters prendre Z_p plutôt que M_p , comme le confirme certains résultats de Flory ^p sur les mélanges de polyesters.

Connaissant la pente moyenne de $\log''n''$ en fonction de $1/T$ on pourra en déduire l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux. Cette quantité a été interprétée comme l'énergie requise pour que se produise le phénomène élémentaire responsable de l'écoulement visqueux.

Eyring et ses collaborateurs (47), (48), (49) ont montré l'analogie de ce processus élémentaire avec une réaction chimique et ont déduit une théorie de l'écoulement visqueux sur cette base.

D'après eux l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux E comprend deux parties :

L'énergie de formation d'une cavité dans le liquide assez vaste pour tenir la molécule entière ou pour la partie qui s'est déplacée dans le processus élémentaire.

L'énergie d'activation nécessaire au déplacement quand une cavité est libre.

La molécule ou la portion de molécule se déplaçant de cavité en cavité.

Pour une molécule simple Ewell a montré que E est habituellement le tiers ou le quart de la chaleur de vaporisation. Il a conclu, en se basant sur la grandeur de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux dans le caoutchouc et d'autres substances polymérisées que la cavité dans ce cas devait être seulement une partie de la molécule entière. Ainsi le processus élémentaire doit consister, soit dans le déplacement de la molécule entière sur une très petite distance, soit dans le déplacement d'une petite portion de la molécule ce qui, dans le cas de molécules dépassant une certaine taille doit être le cas le plus fréquent. Ceci nous conduit à admettre que les molécules hau-

tement polymérisées se déplacent comme si elles étaient formées de segments :

Il apparaît juste de dire qu'un certain nombre de déplacements de segments seront inefficaces à entraîner la molécule entière, une certaine coordination étant nécessaire entre les mouvements des divers segments pour que la molécule puisse se déplacer comme un tout. Ceci provoquera d'autant plus de mouvements inutiles que la molécule sera plus longue.

On aurait l'équation générale suivante :

$$\text{Fluidité} = I / "n" = F(Z) \cdot G(\text{pt})$$

ou $F(Z)$ tient compte de l'influence de la longueur de la chaîne et serait identique pour tous les polymères et G serait fonction de la nature du polymère.

C'est bien ce qu'exprime l'équation de Flory ou $F(Z)$ est de la forme :

$$e^{-bZ^{1/2}}$$

la constante b qui est très proche de $I/4$ pour les substances qu'il a étudiées est aussi très proche des valeurs obtenues pour d'autres polymères. Le fait que $F(Z)$ est de la forme exponentielle paraît très significatif car on sait que :

$$e^x = (I - x/n)^n \quad \text{pour } n \gg x$$

Connaissant les résultats expérimentaux, nous pouvons dire que la probabilité pour qu'un déplacement de segments soit efficace, causant le déplacement de la molécule entière est proportionnelle à :

$$(I - \frac{I}{4} n \cdot Z^{1/2})^n$$

ou n est probablement le nombre de segments.

Méthode de mesure :

Nous avons employé pour la mesure des viscosités de fusion des tubes semi-capillaire droits; le temps de remplissage de ces tubes entre les deux repères et sous une certaine pression nous permettra de calculer la viscosité.

La viscosité est donnée par la formule :

$$\eta = C.P.t$$

ou C est la constante du tube, P la pression et t le temps de remplissage.

La constante du tube C est déterminée à partir de la formule de Poiseuille. Si P est la différence de pression entre la surface du polymère fondu et le ménisque, H la hauteur du ménisque au-dessus de l'extrémité inférieure du tube viscosimétrique de rayon r, à l'instant t le débit est :

$$Q = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{P}{h} \cdot \frac{r^4}{\mu}$$

Pendant le temps dt le volume de produit qui a pénétré dans le tube est :

$$dV = \pi r^3 \cdot dh = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{P}{h} \cdot \frac{r^4}{\mu} \cdot dt$$

le niveau étant alors h+dh de l'équation précédente on tire par intégration :

$$h^2 = \frac{Pr^2}{4\mu} \cdot t \quad \text{si } h = 0 \text{ au temps zéro}$$

$$\text{d'où} \quad 1/h = 2r \cdot (\mu/P)^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

Le volume contenu dans le tube viscosimétrique est alors donné en fonction du temps par intégration :

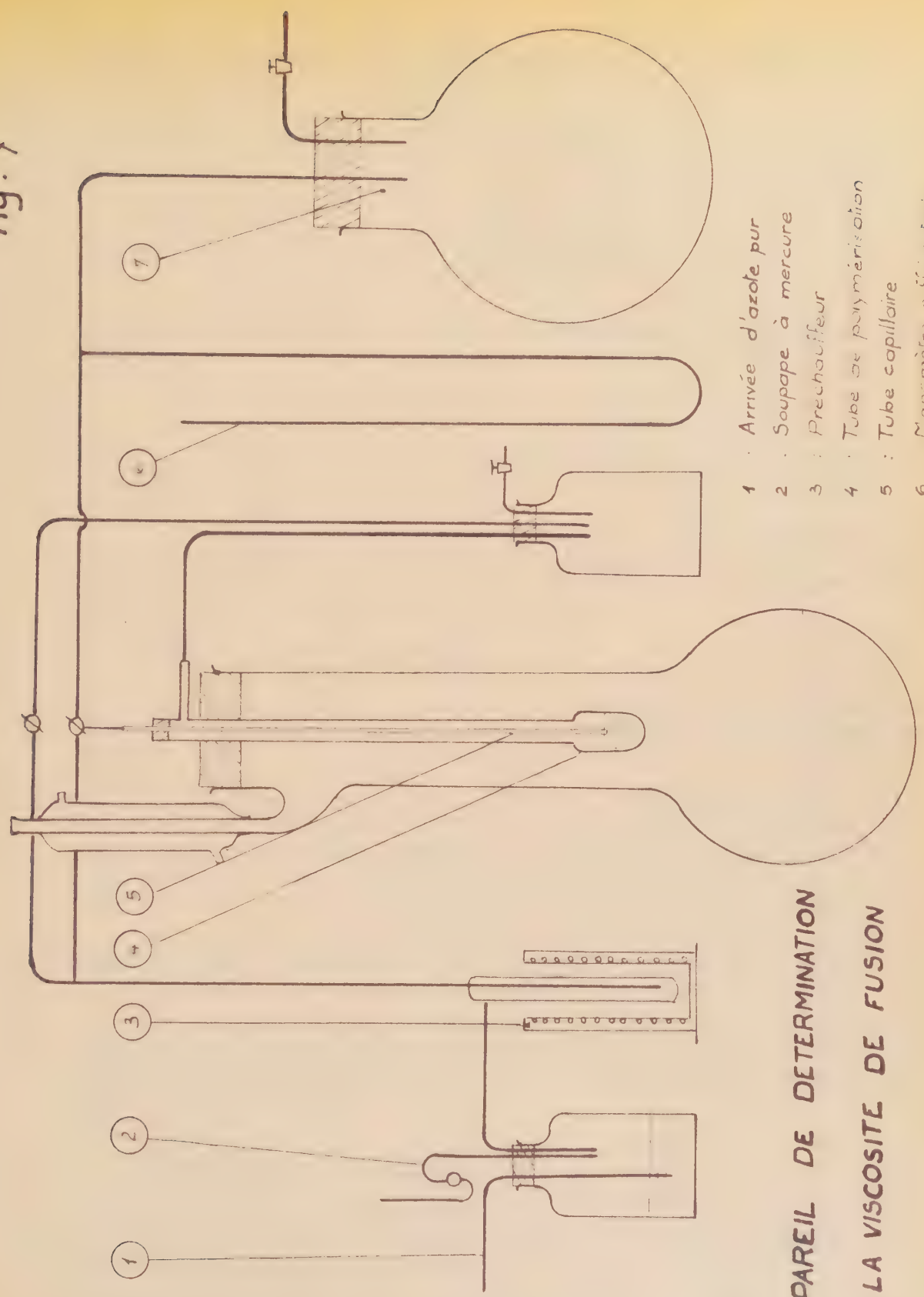
$$V = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{P}{\mu}} r^3 \int t^{-1/2} dt$$

$$V = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{P}{\mu}} r^3 t^{1/2}$$

$$\text{d'où} \quad t = \frac{4 V^2}{\pi^2} \cdot \frac{\mu}{P} \cdot r^{-6}$$

$$\text{et en remplaçant } V \text{ par sa valeur : } t = \frac{4}{\pi^2} \cdot \frac{\mu}{P} r^{-2} h^2$$

fig: 7



- 1 : Arrivée d'azote pur
- 2 : Soupape à mercure
- 3 : Préchauffeur
- 4 : Tube de polymérisation
- 5 : Tube capillaire
- 6 : Manomètre différentiel
- 7 : Réservoir basse pression

APPAREIL DE DETERMINATION DE LA VISCOSITE DE FUSION

Pendant le temps t le produit passe de h_1 à h_2 et l'on a :

$$\Delta t = \frac{4\mu}{Pr^2} (h_2^2 - h_1^2)$$

d'où :

$$\mu = \frac{P}{4} \cdot \frac{r^2}{(h_2^2 - h_1^2)} \cdot \Delta t$$

Si on exprime P en millimètre de mercure, la viscosité est donnée par :

$$"n" = 106s / (h_2^2 - h_1^2) = C.P.t$$

où s est l'aire de la section moyenne du tube, h_1 et h_2 la distance en cm des deux marques au-dessus de l'extrémité inférieure du tube.

La comparaison faite par Flory (44) des viscosités obtenues par cette méthode et par celle classique du viscosimètre à tige capillaire et réservoir, montre l'efficacité de cette méthode de mesure de la constante de calibration.

Méthode de polymérisation :

Les essais sont effectués à partir de 40 gr. de monomère dans un tube de 14 cm. de longueur, de 1,5 cm. de diamètre, posé à la base un renflement cylindrique de 7 cm. de hauteur et de 3 cm. de diamètre.

La température du bain d'huile où est effectuée la polymérisation est maintenue à 150° pendant les 50 premières heures, puis élevée progressivement jusqu'à 180° à mesure que la viscosité augmente. Un courant d'azote pur passe dans le polymère, le maintenant à l'abri de l'air et facilitant l'élimination de l'eau.

La durée de chauffage a dans certain cas dépassé 150 heures puisque nous n'avons pas employé de catalyseurs; les changements se produisant au cours de la mesure ne nous le permettant pas.

Dans les derniers stades de la réaction, pour des poids moléculaires élevés nous avons employé le vide pour faciliter l'élimination de l'eau. Le polymère a été soigneusement dégazé avant chaque mesure.

Mesure de la viscosité :

Le tube de polymérisation est porté dans une jaquette thermostatique dont la température est celle de la vapeur d'un liquide à l'ébullition. (fig. 7)

Le tube viscosimétrique est purgé à l'azote, préchauffé et introduit dans le tube de polymérisation.

On note la température, afin de se rendre compte du moment où le polymère est en équilibre de température avec la vapeur du liquide thermostatique.

Remplissage du viscosimètre : Le viscosimètre est mis en relation, par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies, avec un réservoir d'air dont la pression est maintenue de 10 à 200 mm inférieure à la pression atmosphérique.

Pour vider le viscosimètre, celui-ci est relié à une bouteille d'azote par l'intermédiaire d'une soupape à mercure.

Le liquide encore adhérent aux parois, réduisant le volume effectif diminue le temps de remplissage de sorte que l'on ne peut faire deux mesures successives avec le même tube. Chacun des viscosimètres a donc été réalisé en trois exemplaires afin de permettre l'exécution de trois mesures.

Nous avons utilisé quatre diamètres différents :

0,5 ; 1 ; 3 ; 6 mm

Les mesures ont été effectuées à trois températures différentes :

109° ; 161° ; 191°

Les traits de repères sont situés à 2 et 12 cm. de la base du tube.

Résultats des mesures : (fig. 8)

Les résultats sont consignés dans les trois tableaux suivants. La relation de Flory se vérifie bien jusqu'à des valeurs de $Z^{1/2}$ comprises entre 30 et 40 c'est à dire dans le domaine où elle a été déjà vérifiée (44) (34). Au dessus on note une nette inflexion de la courbe.

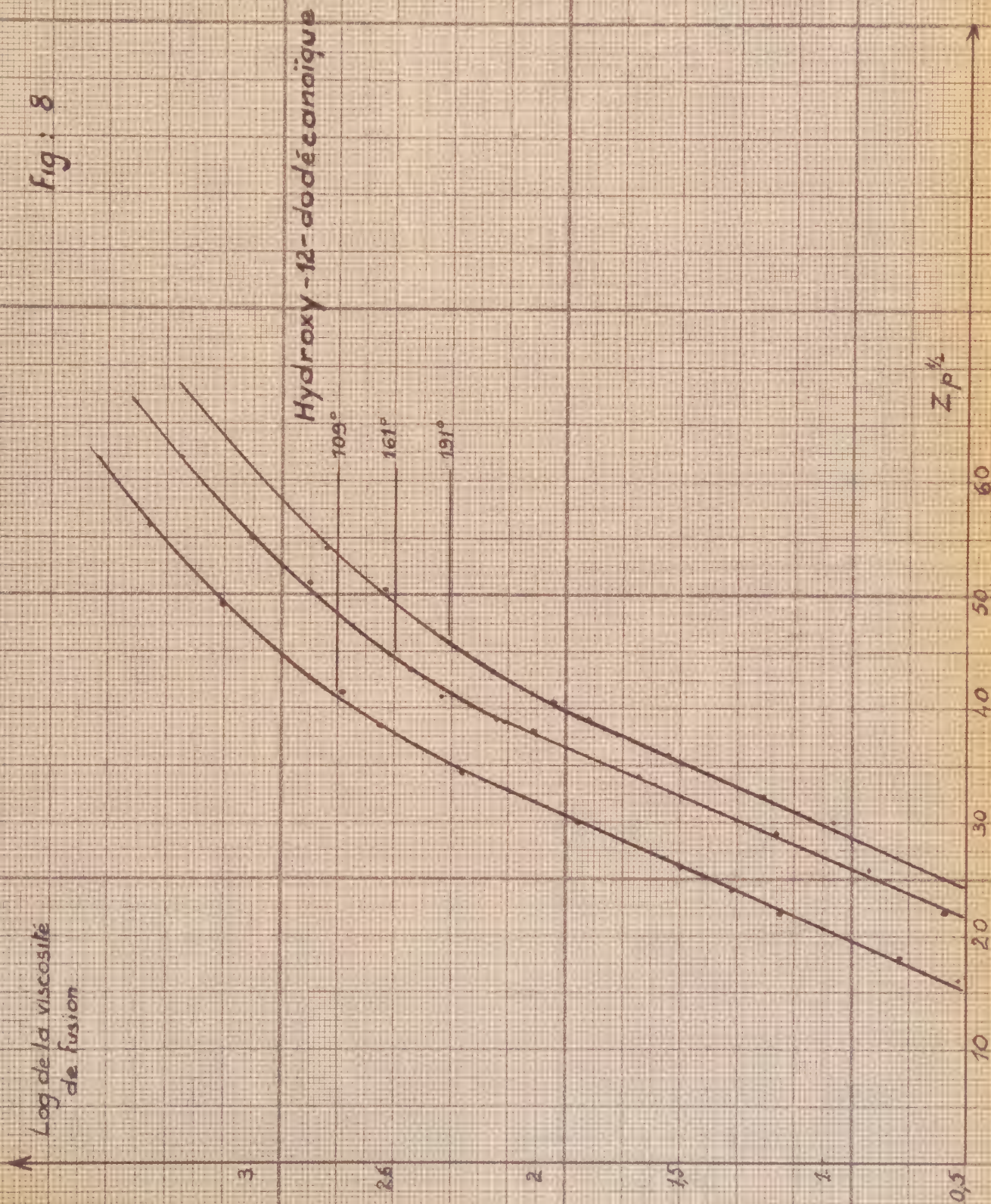
Dans le cadre de la théorie de Eyring ce fait peut s'expliquer si on admet que n , le nombre de segments, est un nombre fixé. Pour de hauts poids moléculaires on peut atteindre des valeurs de Z telles que " n " n'est plus alors beaucoup plus grand que $Z^{1/2}/4$. Mais alors la relation

$$(1 - x/n)^n = e^{-x}$$

n'est plus valable et en place on obtient une relation entre la fluidité et une puissance de Z .

Ceci pourrait nous permettre de nous faire une idée approximative de l'importance des segments. Le changement de pente intervenant pour des valeurs de $Z^{1/2}$ entre 30 et 40 on pourra considérer que " n " doit être proche de ces valeurs étant par exemple une quantité moyenne entre 30 et 40 de chaînons atomiques.

Fig : 8



RESULTATS DES MESURES DE VISCOSITE

I) TEMPERATURE 191°

M_n	M_p	$M_p^{1/2}$	Z_n	Z_p
2.690	5.200	72,11	164,4	138
3.712	7.220	84,9	226,5	441
5.651	11.100	105,3	343,5	625
7.308	14.210	119,2	441,1	872
8.817	17.630	132,8	534,28	1.056
10.862	21.520	146,7	658,12	1.304
12.630	25.060	158,3	765,3	1.529
13.700	27.200	166	830	1.658
21.200	42.200	206	1.285	2.568
24.200	48.000	220	1.465	2.931

M_n	$Z_p^{1/2}$	DP	$DP^{1/2}$	"n"	Log "n"
2.690	17,8	13,6	3,68	0,606	-1,78247
3.712	21	18,7	4,33	1,38	0,14208
5.651	25	28,5	5,33	3,5	0,54407
7.308	29,53	36,8	6,06	9,31	0,96052
8.817	32,5	44,41	6,66	16,5	1,21805
10.862	36,14	54,7	7,39	34,7	1,54033
12.630	39,1	63,7	7,98	66,3	1,82151
13.700	40,72	69,1	8,31	110,6	2,04376
21.200	50,68	107	10,34	434,4	2,63789
24.200	54,14	122	11,12	556,0	2,74507

2) TEMPERATURE 161°

M_n	M_p	$M_p^{1/2}$	Z_n	Z_p
4.092	7.980	89,3	248	484
5.661	11.220	105,9	344	676
7.027	13,850	117,7	426	841
9.621	19.000	137,8	584	1.156
12.300	24.400	157	732	1.453
13.000	25.800	160,6	771	1.531
13.977	27.750	166,6	846	1.681
16.100	32.000	178,8	963	1.914
22.000	44.000	209,7	1.321	2.631
25.600	51.000	225,8	1.537	3.062
32.000	64.000	253	1.921	3.830

M_n	$Z_p^{1/2}$	DP	$DP^{1/2}$	"n"	log "n"
4.092	22	20,5	4,52	3,46	0,53.908
5.661	26	28,5	5,33	6,63	0,82.151
7.027	29	35,4	5,95	14,6	1,16.238
9.621	34	48,5	6,96	45,96	1,66.238
12.300	38,13	62	7,87	114	2,05.691
13.000	39,14	65,56	8,09	140	2,14.613
13.977	41	70,5	8,39	219	2,34.044
16.100	43,75	80,3	8,95	274	2,43.775
22.000	51,3	110	10,4	642	2,80.754
25.000	55,34	128	11,3	1.011	3,00.475
32.000	61,89	160	12,6	1.722	3,23.603

3) TEMPERATURE 109°

M_n	M_p	$M_p^{1/2}$	Z_n	Z_p
2.412	4.624	68	145	278
2.9888	5.770	76	181	350
4.330	8.464	92	262	512
4.900	9.600	98	296	572
5.661	11.120	105	344	676
6.058	11.918	109	361	708
7.557	14.910	122	456	900
9.870	19.541	139	598	1.184
12.260	24.320	155,9	742	1.473
14.200	28.200	167,9	860	1.718
20.000	40.000	200	1.213	2.414
26.000	52.000	228	1.576	3.140

M_n	$Z_p^{1/2}$	DP	$DP^{1/2}$	"n"	log "n"
2.412	16,7	12	3,46	3,3	0,51.851
2.988	18,7	15	3,87	6,81	0,83.954
4.330	22,6	21,7	4,66	14,7	1,16.732
4.900	23,9	24,6	4,96	20,7	1,31.744
5.661	26	28,5	5,33	31,6	1,50.024
6.058	26,5	30	5,47	47,5	1,67.715
7.557	30	38	6,16	72,6	1,86.100
9.870	34,4	49,7	7,05	187,3	2,27.254
12.260	38,3	61,8	7,86	349,8	2,54.382
14.200	41,4	71,6	8,46	488,5	2,68.886
20.000	49,1	101	10	1260	3,10.037
26.000	56	131	11,44	2343	3,36.977

Equations reliant la viscosité et la constitution moléculaire :

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux déjà publiés, nous avons calculé, à partir des résultats précédents, les équations :

$$\log''n'' = A' + B'Z_p^{1/2} \quad (II)$$

et ceci pour les trois températures : 109°, 161°, 191°.

$$1^\circ) \text{ à } 109^\circ : \log''n'' = 1,353 + 0,095 (Z_p^{1/2} - 24,6)$$

$$2^\circ) \text{ à } 161^\circ : \log''n'' = 1,532 + 0,097 (Z_p^{1/2} - 32,71)$$

$$3^\circ) \text{ à } 191^\circ : \log''n'' = 1,181 + 0,093 (Z_p^{1/2} - 32)$$

ou encore :

$$\log''n'' = -0,98 + 0,095 Z_p^{1/2}$$

$$\log''n'' = -1,66 + 0,098 Z_p^{1/2}$$

$$\log''n'' = -1,80 + 0,093 Z_p^{1/2}$$

Dans le cas de polyesters obtenus à partir de diacides et de dialcools Flory (44) a obtenu les résultats suivants :

Pour le décaméthylène sébacate :

$$\log''n'' = -1,429 + 0,110 Z_p^{1/2} \quad (\text{à } 109^\circ)$$

Pour le décaméthylène adipate à 100° :

$$\log''n'' = -1,435 + 0,114 Z_p^{1/2}$$

Pour le décaméthylène succinate à 109° :

$$\log''n'' = -1,37 + 0,112 Z_p^{1/2}$$

D'autre part Baker Fuller et Heiss (8) ont trouvé pour les polyhydroxyundécanoates à 90° :

$$\log''n'' = -1,5 + 0,121 Z_p^{1/2}$$

Il est alors intéressant de se rendre compte si ces résultats diffèrent d'une manière significative les uns des autres. Pour cela nous avons calculé l'erreur-type estimée dans les différents cas où nous avons les données nécessaires.

En ce qui concerne nos résultats nous obtenons :

$$1^\circ) \text{ à } 109^\circ : 0,095 \pm 0,0106$$

$$2^\circ) \text{ à } 161^\circ : 0,097 \pm 0,0048$$

$$3^\circ) \text{ à } 191^\circ : 0,093 \pm 0,006$$

Dans le cas du décaméthylène adipate on obtient :

$$0,114 \pm 0,005$$

D'autre part en reprenant les résultats de Baker Fuller et Heiss on trouve :

$$0,123 \pm 0,12$$

Si on calcul la valeur de b de l'équation (II) mise sous forme exponentielle, c'est à dire :

$$''n'' = e^{bZ_p^{1/2} - a}$$

La valeur b = 0,22 que nous obtenons est proche de 0,26 obtenue par Flory pour les polyesters de diacides et de dialcools. Elle diffère davantage de la valeur donnée par Baker Fuller et Heiss mais le calcul montre que la précision de leur mesure est assez faible.

Kauzmann et Eyring ont obtenu pour valeur théorique de b :

$$b = 0,17$$

Energie d'activation de l'écoulement visqueux :

Connaissant la pente de la droite :

$$\log''n'' = R + C/T \quad (IV)$$

On peut calculer la valeur de l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux à l'aide de la formule :

$$E = 2,3RC$$

Mais cette méthode conduit à des erreurs importantes sur les valeurs de l'énergie d'activation.

En fait nous avons calculé directement les deux équations suivantes par la méthode de régression.

$$\log''n'' = D' + B'Z_p^{1/2} + C'/T \quad (VI)$$

$$\log''n'' = D'' + B''DP^{1/2} + C''/T \quad (VII)$$

qui nous permettent d'utiliser complètement les résultats dont nous disposons.

On obtient :

$$\log''n'' = -5,92 + 1,631 \cdot 10^3/T + 0,0951 Z_p^{1/2} \quad (VI)$$

$$\log''n'' = -6,2 + 1,909 \cdot 10^3/T + 0,47 DP^{1/2} \quad (VII)$$

Les énergies d'activation correspondant à C' et C'' sont :

$$E = 7.400 \pm 1.000 \text{ calories} \quad (VI)$$

$$E = 8.700 \pm 500 \text{ calories} \quad (VII)$$

VISCOSITE DE FUSION

I) Calcul des équations :

$$\log''n'' = A' + B'Z_p^{1/2} \quad (II)$$

Calcul des erreurs type sur les résultats.
Signification des différences entre les résultats

II) Calcul des équations :

$$\log''n'' = D' + B'Z_p^{1/2} + C'/T \quad (VI)$$

$$\log''n'' = D'' + B''DP^{1/2} + C''/T \quad (VII)$$

Calcul des erreurs-types sur les résultats.
Accord entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux.

I) Calcul des équations $\log''n'' = A' + B'Z_p^{\frac{1}{2}}$

On a calculé ces équations à l'aide d'une équation de régression de la forme :

$$x_0 = a + b(x_2 - \bar{x}_2)$$

ou $\log''n'' = x_0$ et $x_2 = Z_p^{\frac{1}{2}}$

Les calculs sont résumés dans les trois tableaux suivants correspondant aux trois températures auxquelles ont été effectuées les expériences.

t : 109°

x_2	x_0	
16,7	0,51851	$S(x_2) = 172,3$ $\bar{x}_2 = 24,6$
18,7	0,83954	$S(x_0) = 9,47659$ $\bar{x}_0 = 1,3537$
22,6	1,16732	$S(x_2^2) = 4.469,9$ $S(x_0 x_2) = 255,238378$
23,9	1,31744	$\bar{x}_2 S(x_2) = 4.23858$ $\bar{x}_0 S(x_2) = 233,24251$
26	1,50024	$S(x_0 x_2) - \bar{x}_0 S(x_2)$
30	1,86100	$b' = \frac{S(x_0 x_2) - \bar{x}_0 S(x_2)}{S(x_2^2) - \bar{x}_2 S(x_2)} = 0,09508$
34,4	2,27254	

l'équation (VIII) s'écrit alors :

$$x_0 = 1,3537 + 0,09508 (x_2 - 24,6)$$

t : I6I°

x_2	x_0		
22	0,53908	$S(x_0) = 10,73079$	$\bar{x}_0 = 1,5329$
26	0,82151	$S(x_2) = 229$	$\bar{x}_2 = 32,71$
29	1,16435	$\bar{x}_2 S(x_2) = 7490,59$	$S(x_2 x_0) = 381,2754$
34	1,66238	$S(x_2^2) = 7799$	$\bar{x}_0 S(x_2) = 351,0431$
38	2,05690	$b'' = \frac{S(x_2 x_0) - \bar{x}_0 S(x_2)}{S(x_2^2) - \bar{x}_2 S(x_2)} = 0,09786$	
39	2,14613		
41	2,34044		

On a alors :

$$x_0 = 1,5329 + 0,09786 (x_2 - 32,71)$$

t : I9I°

x_2	x_0		
21	0,14208	$S(x_0) = 8,27032$	$\bar{x}_0 = 1,18147$
25	0,54407	$S(x_2) = 224$	$\bar{x}_2 = 32$
29,53	0,96052	$S(x_2^2) = 7.487,28$	$S(x_0 x_2) = 294,46466$
32,5	1,21805	$\bar{x}_2 S(x_2) = 7.168$	$\bar{x}_0 S(x_2) = 264,64928$
36,14	1,54033	$b''' = \frac{S(x_2 x_0) - \bar{x}_0 S(x_2)}{S(x_2^2) - \bar{x}_2 S(x_2)} = 0,09338$	
39,1	1,82151		
40,72	2,04376		

D'où :

$$x_0 = 1,181 + 0,09338 (x_2 - 32)$$

Calculs des erreurs-type sur les résultats précédents

L'erreur type est calculée comme le rapport :

$$\frac{s}{\sqrt{S(x_2 - \bar{x}_2)}}$$

on calculera s à l'aide de l'équation :

$$s^2 = \frac{1}{n-2} S(x_0 - X_0)^2$$

x_0 désignant les valeurs expérimentales de $\log "n"$

X_0 désignant les valeurs calculées.

On a d'autre part :

$$S(x_0 - X_0)^2 = S(x_0 - \bar{x}_0)^2 - b^2 S(x_2 - \bar{x}_2)^2$$

$$S(x_0 - X_0)^2 = s^2$$

I09° : 0,032777

I09° : 6,5555 10^{-3}

I6I° : 0,009565

I6I° : 1,913 10^{-3}

I9I° : 0,01434

I9I° : 2,868 10^{-3}

s

erreur-type

I09° : 0,08096

I09° : 0,0053

I6I° : 0,04374

I6I° : 0,0024

I9I° : 0,05355

I9I° : 0,0029

Les pentes des droites, donnant la viscosité en fonction de la longueur de chaîne moyenne en poids, sont donc obtenues avec l'approximation suivante :

I09° : 0,095 $\pm$ 0,0106

I6I° : 0,0978 $\pm$ 0,0048

I9I° : 0,093 $\pm$ 0,006

Signification des différences entre les résultats obtenus :

Les valeurs de b obtenues précédemment sont sensiblement différentes, on peut se demander si les écarts enregistrés sont significatifs.

Nous avons fait le calcul pour les valeurs trouvées à 109° et à 161°.

109°	161°
$S(x_0^2) = 14,950443$	$S(x_0^2) = 19,399075$
$b'S[x_0(x_2 - \bar{x}_2)] = 2,088354$	$b''S[x_0(x_2 - \bar{x}_2)] = 2,959413$
$\bar{x}_0 S(x_0) = 12,829312$	$\bar{x}_0 S(x_0) = 16,449227$
$S(x_0 - \bar{X}_0) = 0,032777$	$S(x_0 - \bar{X}_0) = 0,009565$

$$S(x_0 - \bar{X}_0) \text{ à } 109^\circ = 0,032777$$

$$S(x_0 - \bar{X}_0) \text{ à } 161^\circ = \frac{0,009565}{0,023312}$$

$$ns^2 = 0,023312$$

$$s^2 = 0,0023312$$

$$\frac{s^2}{S(x_2 - \bar{x}_2)} = 0,9994 \cdot 10^{-5} + 0,7471 \cdot 10^{-5} = 1,7471 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{d'où l'erreur type} = \sqrt{1,7471 \cdot 10^{-5}}$$

$$\text{soit : } 4,18 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{or } b'' - b' = 0,00287$$

En première approximation on convient de prendre le double de l'erreur type comme limite de signification, or ici $b'' - b'$ est très inférieure à $8,26 \cdot 10^{-3}$. Donc la différence $b'' - b'$ n'est pas significative.

II) Calcul des équations :

$$\log''n'' = D' + B'Z_p^{1/2} + C'/T \quad (\text{VI})$$

$$\log''n'' = D'' + B''DP^{1/2} + C''/T \quad (\text{VII})$$

A) $\log''n'' = D' + B'Z_p^{1/2} + C'/T$
 Posons $X_0 = \log''n''$, $X_I = \frac{10^3}{T}$, $X_2 = Z_p^{1/2}$

on aura : $X_0 = a + b_I X_I + b_2 X_2$

Les calculs sont résumés dans le tableau suivant :

$S(X_0) = 28,4777$	$\bar{X}_0 = 1,35608$
$S(X_I) = 49,5383$	$\bar{X}_I = 2,35896$
$S(X_2) = 625,3$	$\bar{X}_2 = 29,77619$
$S(X_0^2) = 46,919245$	$S(X_0 - \bar{X}_0)^2 = 8,3012056$
$S(X_I^2) = 117,64045$	$S(X_I - \bar{X}_I)^2 = 0,781285$
$S(X_2^2) = 19763,289$	$S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 1144,237393$
$S(X_0 X_I) = 67,3551698$	$S[X_0(X_I - \bar{X}_I)] = 0,177272$
$S(X_0 X_2) = 930,978438$	$S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)] = 83,021614$
$S(X_I X_2) = 1461,4058$	$S[X_I(X_2 - \bar{X}_2)] = -13,655639$

$$C_{I2} = 0,019301 \quad b_I \equiv 1,63107$$

$$C_{II} = 1,617275$$

$$C_{22} = 0,00110429 \quad b_2 = 0,0951023$$

$$s\sqrt{C_{II}} = 0,09958 \quad n = 10$$

$$s\sqrt{C_{I2}} = 0,002602 \quad S^2 = 0,0061324$$

$$X_0 = -5,92 + 1,631.X_I + 0,0951.X_2$$

Le calcul du coefficient de corrélation multiple suivant :

$$R^2 = \frac{b_I S[X_0(X_I - \bar{X}_I)] + b_2 S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)]}{S(X_0 - \bar{X}_0)^2}$$

permet de se rendre compte dans quelle mesure la formule de régression calculée rend compte de la variation de $\log''n''$ en fonction de I/T et de $Z_p^{1/2}$.

On obtient $R^2 = 0,986$

La formule calculée rend compte de 98,6% de cette variation.

$$B) \quad \log''n'' = D'' + B''DP^{1/2} + C''/T$$

$$\text{On pose : } \log''n'' = X_0, \quad DP^{1/2} = X_1, \quad \frac{10^3}{T} = X_2$$

$$S(X_0) = 28,4777 \qquad \bar{X}_0 = 1,35896$$

$$S(X_1) = 49,5383 \qquad \bar{X}_1 = 2,35896$$

$$S(X_2) = 128,65 \qquad \bar{X}_2 = 6,12619$$

$$S(X_0)^2 = 46,919245 \qquad S(X_0 - \bar{X}_0)^2 = 8,301205$$

$$S(X_1)^2 = 117,640450 \qquad S(X_1 - \bar{X}_1)^2 = 0,781285$$

$$S(X_2)^2 = 835,2757 \qquad S(X_2 - \bar{X}_2)^2 = 47,1401$$

$$S(X_0 X_1) = 67,35517 \qquad S[X_0(X_1 - \bar{X}_1)] = 0,177272$$

$$S(X_0 X_2) = 191,337064 \qquad S[X_0(X_2 - \bar{X}_2)] = 16,877372$$

$$S(X_1 X_2) = 300,689556 \qquad S[X_1(X_2 - \bar{X}_2)] = -2,790648$$

$$C_{11} = 1,62316 \qquad b_1 = 1,9094$$

$$C_{12} = 0,09609$$

$$C_{22} = 0,0269 \qquad b_2 = 0,471$$

$$s = 2,664 \cdot 10^{-2} \qquad s\sqrt{C_{11}} = 0,0486$$

$$R^2 = 0,998 \qquad s\sqrt{C_{12}} = 0,0007166$$

Les deux valeurs de R^2 montrent que les deux formules VI et VII rendent bien compte des résultats expérimentaux, et ceci dans des proportions sensiblement équivalentes, ne nous permettant pas de décider pour l'une ou pour l'autre.

CHAPITRE IV

VISCOSITE EN SOLUTION DES POLYHYDROXYDODECANOATES

MESURE DES VISCOSITES EN SOLUTION DES
POLYHYDROXYDODECANOATES
RELATION VISCOSITE MASSE MOLECULAIRE

Définitions :

Nous passerons tout d'abord en revue les symboles et définitions utilisés dans les mesures de viscosité en solution

$$\text{Viscosité relative : } \eta_r = \frac{\text{viscosité solution}}{\text{viscosité solvant}} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$$\text{Viscosité spécifique : } \eta_{sp} = (\eta_r - 1)$$

$$\text{Viscosité réduite : } \eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$\text{Viscosité inhérente } \eta_{inh} = 1/c \ln. \eta_r$$

$$\text{Viscosité intrinsèque : } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$\text{ou encore } [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c}$$

I) Evaluation de la viscosité intrinsèque

I°) Choix du solvant :

Le choix du solvant est un facteur important dans les mesures de viscosité. C'est ainsi que Staudinger recommande d'éviter aussi bien les solvants pauvres que les très bons solvants (50)

Dans le premier cas les molécules risquent de ne pas se développer, les attractions entre parties de la molécule pouvant être supérieures aux attractions entre polymère et solvant. Dans le second cas la possibilité de distortions due à la solvation peut intervenir.

Avec un solvant intermédiaire, les attractions entre soluté, solvant et molécules pourront se compenser et les molécules de polymère pourront prendre une configuration quelconque. (51), (52), (53).

chloroforme qui est un très bon solvant des polyhydroxydodécanoates pour le chlorobenzène.

Toutes les dilutions ont été faites par pesées dans des flacons jaugés de 25 cm³ et remplis à 25°

2°) Mesure de la viscosité relative :

Lorsqu'on emploie des solutions diluées (concentration de 0,4 gr. de polymère pour 100 cm³ de solvant et moins) la densité de la solution est pratiquement égale à celle du solvant pur. La viscosité relative peut alors être rapidement calculée comme le rapport du temps d'écoulement de la solution au temps d'écoulement du solvant pur mesuré dans le même viscosimètre.

Nous avons utilisé un viscosimètre à deux branches (54) l'une portant le capillaire l'autre une boule surmontée d'un tube gradué; ce dispositif permet de repérer le niveau du liquide après chaque détermination. La courbe d'étalonnage donnant le temps d'écoulement du solvant pur en fonction du niveau d'affleurement étant déterminée, il ne sera pas nécessaire d'utiliser des volumes connus de solution. Il suffira de repérer le niveau d'affleurement de la solution en fin de mesure et de se reporter à la courbe d'étalonnage pour avoir le temps d'écoulement correspondant du solvant pur.

La viscosité relative est alors donnée immédiatement par le rapport des temps.

3°) Calcul de la viscosité intrinsèque : (fig. 9)

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c}$$

or $\eta_r - 1$ est le premier terme du développement de :

$$L[(\eta_r - 1) + 1] = L(\eta_r) = (\eta_r - 1) - \frac{(\eta_r - 1)^2}{2} \dots$$

Pour de faibles valeurs de c , $L(\eta_r)$ est effectivement proportionnel à c :

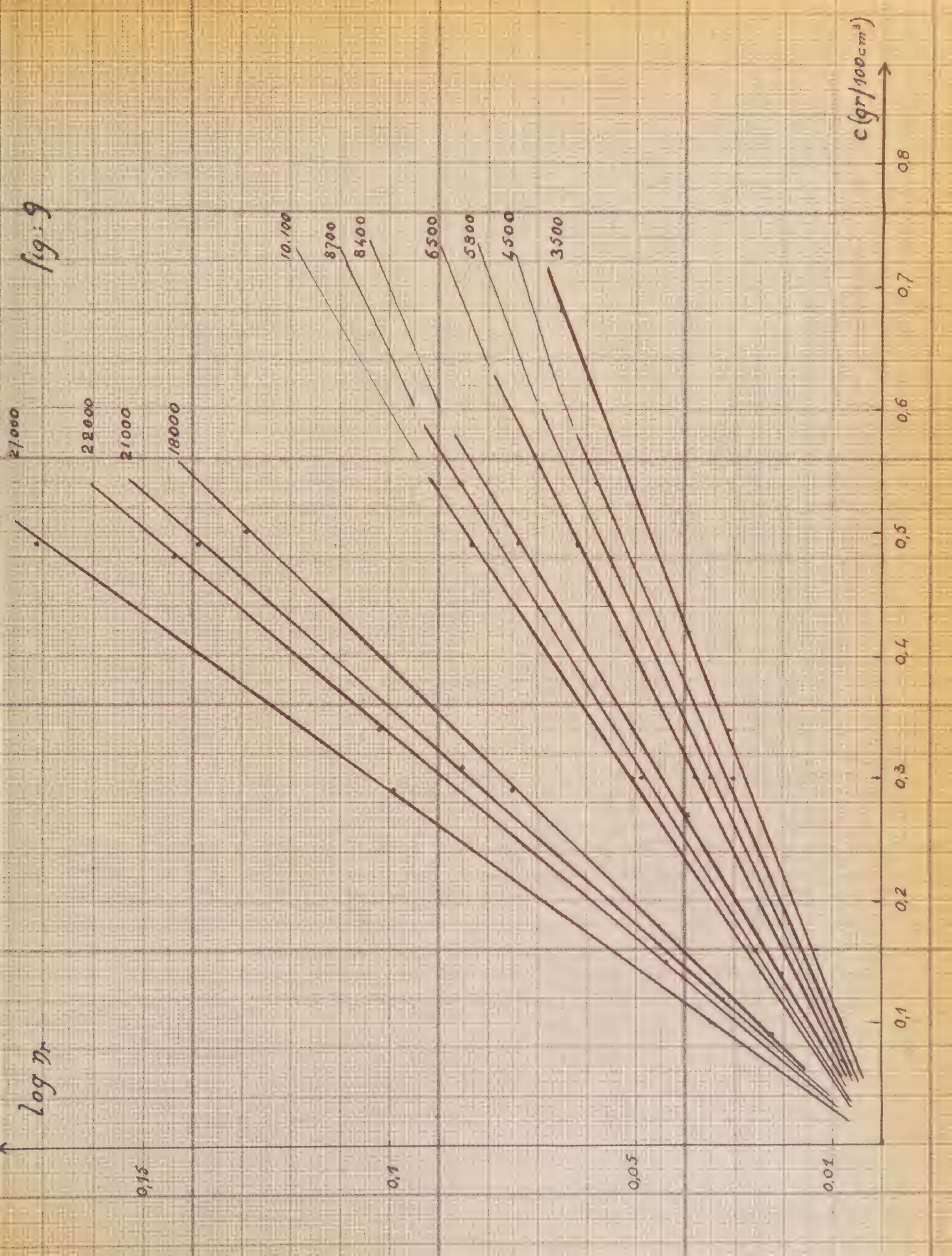
$$L(\eta_r) = [\eta] \cdot c$$

La pente de la droite obtenue donne la viscosité intrinsèque (55) (56)

Résultats :

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant : Les viscosités relatives ont été mesurées à trois concentrations; chacune d'elle représentant la moyenne de trois mesures effectuées avec des volumes variables de solution.

fig: 9



$[\eta]$

fig. 10

Polyhydroxydodécanoate
Relation Viscosité - Poids Moléculaire

M_n

5

10

15

20

25

0.7

0.5

0.3

0.1

c	$\log \eta_r$	$I/c \log \eta_r$	$[\eta]$	P.M.
0,6800	0,0652	0,096	0,22	3.500
0,3420	0,0310	0,091		
0,5408	0,05881	0,109	$0,24 \pm 0,016$	4.500
0,3042	0,0306	0,100		
0,1302	0,01368	0,105		
0,48596	0,05500	0,113	$0,26 \pm 0,037$	5.800
0,3032	0,03583	0,118		
0,07956	0,00860	0,108		
0,4924	0,06258	0,127	$0,287 \pm 0,012$	6.500
0,3040	0,03822	0,125		
0,1316	0,1620	0,123		
0,4978	0,07445	0,149	$0,33 \pm 0,027$	8.400
0,2784	0,03981	0,143		
0,1272	0,01787	0,140		
0,5436	0,0863	0,158	$0,363 \pm 0,015$	8.700
0,3078	0,04961	0,161		
0,1668	0,02612	0,156		
0,4996	0,08386	0,167	$0,373 \pm 0,023$	10.100
0,3025	0,0500	0,165		
0,0980	0,01536	0,159		

c	$\log \eta_r$	$I/c \log \eta_r$	$[\eta]$	P.M.
0,5412	0,08920	0,165	$0,373 \pm 0,015$	10.100
0,3000	0,04844	0,162		
0,0952	0,01536	0,160		
0,504	0,12937	0,257	$0,58 \pm 0,027$	18.000
0,2972	0,07518	0,253		
0,0968	0,02340	0,248		
0,4960	0,1438	0,290	$0,65 \pm 0,056$	21.000
0,2900	0,08294	0,286		
0,1212	0,03332	0,275		
0,4976	0,13931	0,280	$0,632 \pm 0,044$	21.000
0,3104	0,08598	0,277		
0,1200	0,03246	0,268		
0,4852	0,14426	0,296	$0,685 \pm 0,026$	22.000
0,3292	0,10278	0,310		
0,1556	0,04496	0,289		
0,4948	0,17143	0,346	$0,78 \pm 0,026$	27.000
0,2904	0,09989	0,344		
0,1056	0,03583	0,339		

II) Evaluation des poids moléculaires :

Si la mesure des viscosités en solution est très généralement employée pour la détermination des poids moléculaires, il reste que cette méthode n'est pas absolue et que l'on doit l'étalonner pour chaque couple polymère solvant par une méthode donnant directement le poids moléculaire, telle que les mesures de pression osmotique et les dosages de groupements terminaux.

Dans le cas des polymères de polycondensation, la mesure des pressions osmotiques s'avèrent trop délicate étant donné qu'il est difficile d'empêcher la diffusion des petites molécules à travers les membranes semi-perméables.

Le dosage des groupements terminaux bien que pouvant présenter des difficultés est très employé dans le cas des polyamides et des polyester.

Cette méthode comporte ses sources d'erreurs, provenant par exemple de décarboxylations éventuelles ou de pertes de réactifs. Flory a montré que dans ce dernier cas pour un DP de 200 une perte de 0,1% d'un réactif donne 10% d'erreur sur le poids moléculaire calculé par dosage de groupements terminaux.

Avec l'hydroxy-12-dodécanoïque, nous n'avons pas à craindre de pertes de réactifs; en prenant des précautions pour éviter toute oxydation par l'air et en évitant de trop élever la température, les résultats seront au moins égaux en exactitude à ceux obtenus avec d'autres méthodes de mesure.

Méthode de dosage :

Le polymère sec est dissous à température ordinaire dans du chloroforme, et les groupements acides titrés directement par la soude N/10 en présence de phénolphthaléine. Dans ces conditions on observe un virage très net.

Le polymère est préparé suivant la même méthode que celle utilisée pour la mesure des viscosités de fusion.

III) Relation poids moléculaire viscosité : (fig. 10)

La viscosité des polyhydroxydodécanoates peut-être reliée aux poids moléculaires à l'aide de l'équation initiale de Staudinger modifiée par l'emploi d'une constante additive.

$$[\eta] = K.M_n + I$$

les coefficients de cette équation sont calculés à l'aide de l'équation de régression :

$$y = a x + b$$

$$S(y) = 4,770$$

$$\bar{y} = 0,43363$$

$$S(x) = 135.500$$

$$\bar{x} = 12.318$$

$$S(X.y) = 75.182,9$$

$$S(x^2) = 2.334.650.000$$

$$\bar{y}.S(x) = 58.756,8$$

$$x.S(x) = 1.669.089.000$$

$$a = 2,46.10^{-5} \pm 1,3.10^{-6}$$

$$y = 2,46.10^{-5} (x - 12.320) + 0,433$$

$$[\eta] = 2,46.10^{-5} M_n + 0,13$$

On retrouve cette formule dans un certain nombre de mémoires relatifs à des polymères non fractionnés. Il est intéressant de comparer avec les résultats de ces auteurs.

Pour les polyesters du décaméthylène glycol et de l'acide adipique, Flory a obtenu la relation suivante : (57)

$$[\eta] = 3,35.10^{-5} M_p + 0,094 \quad (\text{chlorobenzène à } 25^\circ)$$

Avec les polyhydroxydecanoates, Kraemer et Van Natta (58) obtiennent les résultats suivants :

$$[\eta] = 9.10^{-5} M_n + 0,10$$

Fordyce et Hibbert (59) ont obtenu l'équation suivante : avec les polyoxyéthylène glycol :

$$[\eta] = 1,22.10^{-5} M + 0,05$$

C H A P I T R E V
=====

STRUCTURE DU POLYHYDROXYDODECANOATE

Chapitre V

Structure du polyhydroxydodécanoate

Introduction :

Les nombreux travaux effectués sur les hauts polymères, permettent de se faire une idée assez précise des liens qui relient les propriétés d'une fibre et sa structure moléculaire.

D'une façon générale, les polymères à longues chaînes, peuvent donner des fibres, mais toutes n'ont pas des propriétés mécaniques intéressantes.

La manière dont la fibre est obtenue dépend des propriétés du polymère. Le Nylon et le Tergal étant stables à l'état fondu, la fibre est obtenue directement par extrusion, sans avoir à faire appel à un solvant comme c'est le cas pour la viscose, l'acétate de cellulose, le chlorure de polyvinyl, le polyacrylonitrile, etc...

Nous nous limiterons ici aux polymères auxquels se rattache le produit que nous avons préparé, c'est à dire au Nylon et au Tergal.

A la sortie de la filière la fibre de polyamide ou de polyester ne possède pas encore de propriétés mécaniques. Si on le compare alors avec, par exemple, un polymère naturel comme la laine, on constate que si le polymère naturel est lui aussi cristallisé, par contre ces cristallites ne possèdent pas d'orientation préférentielle bien marquée.

Cette orientation sera produite au cours de l'étirage qui suit l'extrusion. Elle pourra même être excellente, l'angle formé avec l'axe de fibre par les axes moléculaires des cristallites, pouvant n'être que de quelques degrés. L'étirage provoque donc le passage d'un système cristallin désordonné à un système cristallin ordonné.

Plan de Travail : Ces considérations générales suggèrent le plan de travail suivant :

1°/ Préparation d'un polyhydroxydodécanoate de haut poids moléculaire en évitant, dans la mesure du possible, des réactions secondaires pouvant provoquer une réticulation du polymère.

2°/ Préparation d'un crin de polyester.

3°/ Structure du polyhydroxydodécanoate non étiré. Nous avons cherché à nous rendre compte, si une certaine organisation des molécules n'existait pas avant l'étirage.

4°/ Structure du crin étiré.

5°/ Propriétés mécaniques : Si le polymère répond aux conditions exposées précédemment, on doit espérer obtenir des propriétés mécaniques valables.

Cette étude revient à envisager le polymère sous trois aspects :

- A l'échelle moléculaire et atomique, c'est à dire dans le domaine de l'angström, la spectrographie nous permet de savoir si le polymère est cristallisé et de préciser, dans certain cas, les dimensions de la maille cristalline.

- A l'échelle du micron, à l'aide du microscope polarisant, sachant que le polymère est cristallisé, nous pourrions savoir si des groupes suffisamment importants de cristallites sont organisés.

- A l'échelle ordinaire, on pourra constater le résultat de l'organisation du polymère sur ses propriétés mécaniques.

1°/ Préparation d'un échantillon de super-polyester :

Nous avons effectué plusieurs essais en vue d'obtenir un degré de polymérisation de l'ordre de 150, correspondant à un rendement de la réaction de 99,3%.

Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'utiliser un catalyseur. Si celui-ci présente un intérêt marqué dans les premiers stades de la réaction, à la fin il limite les possibilités de développement des chaînes en bloquant certains groupements réactifs.

Les temps de chauffage seront alors très longs, d'une part parce qu'une réaction du troisième ordre est lente en elle-même, d'autre part parce qu'elle a tendance à se ralentir lorsqu'on atteint de hauts poids moléculaires.

Nous avons constaté que dans le cas présent il est plus avantageux, de prévoir des temps de chauffage plus longs que d'élever la température. L'emploi du vide est également à déconseiller.

Dans un premier essai l'emploi simultané d'une température élevée (220°) et du vide (2m/m), nous a conduit à un polymère coloré, très peu soluble dans le chloroforme et le chlorobenzène. A chaud, ce polymère se présente sous une forme caoutchouteuse et il ne s'étire pas. A froid, il est dur et cassant.

Dans l'essai suivant, la température a été maintenue à 140° au début puis élevée progressivement jusqu'à 170° à mesure que la viscosité augmentait.

L'opération effectuée en continu, le polymère en se refroidissant brisant l'enveloppe de verre, a duré 186 heures. Le produit obtenu, légèrement coloré, soluble, quoique difficilement dans le chloroforme et le chlorobenzène, s'est révélé complètement inutilisable, ne possédant aucune propriété mécanique.

L'essai suivant effectué dans les mêmes conditions, mais pendant 176 heures seulement, nous a donné un polymère que nous avons pu extruder et qui s'étirait bien. La viscosité de fusion est de 2000 poises à 160°, la viscosité intrinsèque 0,85.

En fin de polymérisation, les bulles d'azotes occluses dans la masse polymérisée pouvant influencer fâcheusement les propriétés du crin produit, le polymère est dégazé sous vide. Pour la polymérisation, on a utilisé des tubes pyrex identiques à ceux qui ont servi pour les viscosités de fusion. Le diamètre de la partie utile du tube étant égal à celui de la filière, de manière que, après refroidissement le bloc de polymère glisse juste dans cette dernière.

2°/ Obtention d'un crin :

Lorsqu'on dispose d'un polymère susceptible d'être chauffé au-dessus de son point de fusion sans décomposition, la méthode la plus commode pour obtenir un crin, est d'extruder le polymère fondu à travers un orifice calibré, l'opération étant effectuée sous pression d'azote.

Description de la filière : Un tube cylindrique de 3 cm. de diamètre et de 21 cm. de hauteur, est muni à l'extrémité inférieure d'un capillaire pour l'extrusion. L'extrémité supérieure porte un bouchon rodé muni d'une gaine thermométrique, d'une arrivée et d'une sortie d'azote.

Mode opératoire : Le cylindre de polymère dégazé, (hauteur 4 cm. diamètre 3 cm.), débarrassé de tous débris de verre, est glissé dans la filière, celle-ci étant placée dans un four électrique vertical, dont la température pouvait être réglée à volonté. L'appareillage est alors purgé à l'azote, le four mis en température sous une légère pression d'azote (4 cm. de Hg). La température est progressivement élevée de 10° en 10° jusqu'à 150° en 40 minutes. Le polymère est alors suffisamment fluide pour pouvoir être extrudé sous une pression d'azote de 50 cm. de Hg.

Le crin de polymère d'un diamètre moyen de 1 m/m qui s'écoule est recueilli dans un bac rempli d'eau.

Le principal problème était de combiner le diamètre du tube d'extrusion, la température et la pression d'azote, afin d'une part de pouvoir couler le polymère, d'autre part d'éviter une coulée en "goutte" qui se produit lorsque le polymère est trop fluide ou en "crotte" dans le cas d'une viscosité trop élevée. C'est ainsi qu'avec un capillaire de 1 m/m de diamètre, à 230° sous une pression d'azote de 2,5 Kg/cm² le polymère ne s'extrude pas; c'est finalement avec un tube de 4 m/m de diamètre qu'a été effectuée l'opération.

Le crin obtenu, opaque, mais parfaitement blanc, est irrégulier, mais de qualité suffisante pour permettre l'étude des propriétés mécaniques.

3°/ Diagramme X du polyhydroxydodécanoate non étiré :

Le diagramme a été effectué à l'aide d'un appareil "Cristallobloc" de la compagnie Générale de Radiologie, le rayonnement utilisé a été la raie K α du cuivre, l'enregistrement a été effectué sur film plan; la durée d'exposition nécessaire n'a pas dépassé 12 heures.

Le diagramme obtenu présente une série de cercles concentriques qui révèlent une structure cristalline. (Fig. II)

Les atomes d'un cristal, sont arrangés régulièrement dans l'espace pour former un réseau à trois dimensions. Il est possible à partir de ce réseau de construire une infinité de systèmes de plans parallèles : les plans réticulaires. Tout se passe comme si les rayons X étaient réfléchis par certaines familles de plans réticulaires, lorsqu'elles se présentent sous un angle d'incidence convenable, défini par la loi de Bragg

$$n \lambda = 2.d.\sin \theta$$

ou d est la distance réticulaire correspondant à la famille de plans considérés. Les incidences convenables pourront toujours être réalisées, si au lieu d'un cristal on utilise une poudre cristalline finement divisée. Un plan réticulaire faisant l'angle θ avec le faisceau incident le réfléchira suivant un faisceau faisant un angle 2θ avec la direction incidente. Tous les faisceaux réfléchis suivant l'angle 2θ formeront un cône de révolution d'ouverture 4θ . L'intersection du cône et de la plaque photographique donnera un cercle.

Il est évident que les distances réticulaires sont bien définies plus les cercles seront eux aussi bien définis. L'échantillon étudié est alors bien cristallisé, mais les cristallites paraissent distribués au hasard au milieu de la matière amorphe que décèle le fond continu du diagramme.

Les deux cercles les plus près du centre sont particulièrement intenses. Ils correspondent à des plans réticulaires particulièrement réfléchissants, c'est à dire riches en atomes.

La première représentation que l'on peut se faire de la structure d'un polymère, est celle d'un enchevêtrement de molécules, distribuées au hasard dans l'espace. Le cliché de rayons X nous montre en fait la présence de régions bien organisées, à côté de régions amorphes. Il existe donc dans le polymère non étiré des régions où les molécules sont parallèles du moins sur une certaine partie.

Bien que la longueur des molécules des polymères de condensation soit particulièrement irrégulière, nous pouvons définir une longueur moyenne des chaînes de polyhydroxydodécanoates, dans le cas présent, qui serait de l'ordre de $5000 \text{ \AA}$. Les dimensions d'un cristallite dépassant rarement $300 \text{ \AA}$, et étant généralement beaucoup plus petites, une molécule de polymère pourra faire partie d'un certain nombre de cristallites.

Les raisons de la tendance à cristalliser d'un édifice aussi complexe ne sont pas bien éclaircies. Il n'est pas interdit de penser qu'à l'état fondu préexiste déjà un certain ordre. Nous avons vu que la longueur des molécules et la viscosité ne constituaient pas un obstacle à leur mobilité, et qu'elles pouvaient être considérées comme formées de segments se conduisant comme des molécules indépendantes, entre lesquels des forces de nature électrostatique provenant des groupements polaires COO, s'exerceront principalement ainsi que des forces de Van Der Waals bien que leur influence soit faible, créant en certain point des centres initiateurs de cristallisation; par suite des contractions provoquées par cette amorce de cristallisation, des réarrangements moléculaires pourront se produire, favorables à l'adjonction de nouvelles portions de molécules aux cristallites en formation. La croissance de ces cristallites, est rapidement arrêtée par le désordre moléculaire, aussi bien dans le sens de la longueur des chaînes que latéralement. On peut ainsi se représenter, l'ensemble des régions amorphes et cristallines comme constituant une seule phase complexe, reliées par des liaisons de covalence puissantes, donc pratiquement inséparables.

Il est intéressant de se rendre compte des forces agissant dans les cristallites et les régions amorphes afin de se faire une idée de leur grandeur relative. Dans les cristallites les axes de chaîne sont parallèles, dans cette direction la cohésion est solidement assurée par les liaisons covalentes C-C. A angle droit, les forces de Van Der Waals, celles-ci sont relativement faibles, en elles mêmes, mais leur importance s'accroît avec la longueur du cristallite; enfin de façon prépondérante par rapport aux forces de Van Der Waals s'exerceront des attractions entre groupement esters. Cet ensemble assure une forte cohésion aux cristallites. Dans les régions amorphes si ces mêmes forces existent n'ayant pas d'orientation d'ensemble, elles n'auront qu'un effet atténué. Il apparaît par ailleurs que cette différence soit à l'origine des phénomènes qui se produisent lors de l'étirage des crins de polymère.

4°/ Examen au microscope polarisant :

Lorsqu'on examine au microscope polarisant entre des nichols croisés une coupe fine exécutée dans un crin de polyhydroxydodécanoate non étiré, on observe la présence d'un grand nombre de petites cellules éclairées, chacune de ces cellules contenant une croix de Malte ressortant en noire sur le fond éclairé. On note aussi la présence de cercles concentriques extrêmement ténus dont le centre coïncide avec celui des croix.

Ce phénomène est caractéristique de substances biréfringentes et est produit pour des substances monomères par un assemblage de cristaux partant d'un point.

Dans le cas d'une substance polymérisée la biréfringence n'est pas nécessairement le résultat de la cristallisation. Ce phénomène peut être produit par l'orientation des molécules, la polarisabilité des molécules, le long de l'axe de chaîne et transversalement, étant très différente. L'importance de la différence des indices de réfraction le long de la chaîne et perpendiculairement, n'est pas radicalement modifiée par l'arrangement des molécules en cristaux. Le diagramme X seul nous permet d'affirmer la présence des cristallites dans le polymère.

Par contre, le microscope polarisant révèle une organisation d'ensemble des parties amorphes et cristallisées en unités importantes, puisque décelables en lumière visible : les sphérolites, où les cristallites seraient distribuées suivant une symétrie sphérique par couches successives, les axes moléculaires étant orientés normalement au rayon de la sphère.

Influence de la chaleur : Nous avons procédé à des essais de refroidissement lent, à partir de l'état fondu, afin d'essayer de provoquer le grossissement des sphérolites. Pour cela le polyhydroxydodécanoate a été chauffé sur la platine du microscope à 150° et refroidi à température ordinaire à la vitesse de $0,5^{\circ}$ à la minute. Jusqu'à 70° le champ est uniformément gris, alors apparaissent les sphérolites qui le remplissent en quelques instants; mais même après plusieurs essais nous n'avons pas observé de grossissement appréciable.

La présence des sphérolites dans un certain nombre de polymères paraît être assez générale (61 à 67) pour que l'on puisse considérer ce phénomène comme leur manière normale de cristalliser.

Toutefois si l'existence des sphérolites ne fait pas de doute, l'interprétation de leurs propriétés optiques laisse place à quelques incertitudes. (68 à 72)

5°/ Diagramme X de la fibre étirée :

Examen qualitatif :

Effectué avec un échantillon de fibre étirée placé de telle manière que l'axe de fibre soit perpendiculaire au faisceau de rayons X, le diagramme obtenu présente une série de petits arcs qui apparaissent comme la contraction des cercles du cliché de la fibre non étirée. (Fig. I2)

Ceci s'explique par le fait que les cristallites ne sont plus disposés au hasard. Les taches équatoriales étant produites par des plans réticulaires parallèles aux axes de chaînes, si ceux-ci étaient rigoureusement parallèles à l'axe de fibre les arcs devraient se réduire à des taches.

xx de la biréfringence que l'on pourra interpréter alors comme la différence...

La longueur de ces arcs nous donne une idée de la dispersion maximum de l'orientation des axes moléculaires des cristallites par rapport à l'axe de fibre. Plus cette orientation est faible, plus les arcs sont étendus, jusqu'à former des cercles complets si l'on n'a pas d'orientation.

On peut aussi définir une dispersion moyenne à partir de l'étude de l'intensité des arcs au photomètre, l'orientation moyenne étant mesurée en un point de l'arc ou l'intensité est moyenne entre celle, maximum, mesurée à l'équateur et l'intensité minimum mesurée à l'extrémité de l'arc.

Nous avons considéré le diagramme X de la fibre non étirée comme identique à celui donné par une poudre cristalline; on peut de même considérer le diagramme de la fibre étirée comme provoqué par la rotation d'un cristallite autour de l'axe de fibre.

Examinons maintenant les plans réticulaires ne passant pas par les axes moléculaires (fig. I3). Certaines familles de ces plans réticulaires d'équidistances d_1, d_2 etc... pourront se trouver, par rapport au faisceau de rayons X sous des angles d'incidence θ_1, θ_2 etc... tels que la loi de Bragg soit satisfaite; il y aura alors réflexion. Par suite si l'on fait tourner le cristallite autour de l'axe de fibre, les rayons réfléchis se trouveront sur des cônes de révolutions dont l'axe est l'axe de fibre. L'intersection de ces cônes avec la plaque sensible plane seront des hyperboles sur lesquelles seront réparties les taches du diagramme. On a donné à ces hyperboles le nom de lignes de couches. Ces lignes de couches pourront être ultérieurement affectées d'indice 1, 2, 3 etc... , l'équateur représentant la ligne d'indice zéro. (Fig I5)

Examen quantitatif :

Pour les taches équatoriales si r est la distance de la tache au centre du cliché, l la distance de l'échantillon à la plaque sensible, on aura :

$$2 \theta = \frac{r}{l}$$

Connaissant les angles θ on pourra en déduire les distances réticulaires correspondantes.

De même avec les taches méridiennes on peut calculer le rapport :

$$d/n = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Mais en fait on peut calculer directement le rapport :

$$c/n = \frac{\lambda}{\sin 2\theta} \quad (\text{fig I4})$$

Avec les taches qui ne sont pas sur le méridien la relation précédente devient :

$$c/n = \frac{\lambda}{\sin 2\theta \cdot \cos \delta} \quad (\text{relation de Polanyi})$$

ou δ est l'azimut de la tache par rapport à l'axe méridien. (fig I5)

Le tableau de la page suivante contient le résultat des calculs; nous avons alors les éléments nécessaires au calcul de la période d'identité le long de l'axe de fibre (fig I6) et du parallélogramme de section droite.

1°/ Calcul de la période d'identité :

La période d'identité le long de l'axe de fibre est donné par la relation de Polanyi; la valeur donnée est la moyenne de celle obtenue à partir de toutes les taches non équatoriales du diagramme.

Période d'identité : $16 \text{ \AA}$

La valeur théorique obtenue en calculant la longueur du motif de base à l'aide des distances interatomiques, compte tenu des angles de valence est de $16,6 \text{ \AA}$. Les chaînes moléculaires sont donc complètement étendues dans la maille cristalline.

2°/ Calcul du parallélogramme de section droite :

D'après Brill (73), les taches équatoriales 01 & 02 sont dues aux faces de la maille cristalline, la tache équatoriale 03 serait due au plan diagonale passant par l'axe de fibre.

A l'aide des distances réticulaires correspondant à ces taches nous avons construit le parallélogramme de section droite.

$$AB = 4,45 \quad AC = 3,96 \quad \widehat{ACB} = 72,37'$$

Renforcement de certaines lignes de couches :

On remarque que sur le diagramme du polyhydroxydodécanoate la ligne de couche 6 est renforcée. Ceci avait déjà été noté pour les polyamides. Pour le polyhexaméthylèneadipamide ainsi que pour le polyamide de l'acide amino-caproïque c'est la ligne de couche 7 qui est renforcée; pour le polyamide du sébacate

d'hexaméthylène-diamine c'est la ligne de couche N° 9. F. Ecochard (74) attribue ce phénomène au fait que, bien que les groupements COO les plus importants centres de diffraction, les groupements $-CH_2-$ jouent aussi leur rôle.

On aurait ici un moyen d'identification du polymère.

Tache	Inten- sité	tg 2θ	θ	$d\text{\AA}$	δ	$\rho^{(*)} c/n$	n	c
01	FF	0,381	$10^{\circ}25'$	4,25	90°	90°		
02	FF	0,435	$11^{\circ}45'$	3,78	"	"		
03	M	0,496	$13^{\circ}11'$	3,37	"	"		
01a	M	0,558	$14^{\circ}35'$	3,04	"	"	Harmonique 3/2 de 01	
02a	M	0,711	$17^{\circ}42'$	2,53	"	"	Harmonique 3/2 de 02	
03a	M	0,835	$19^{\circ}56'$	2,25	"	"	Harmonique 3/2 de 03	
01b	M	0,926	$21^{\circ}25'$	2,10	"	"	Harmonique 2 de 01	
I	f	0,103	$2^{\circ}56'$	15	0°	$2^{\circ}56'$	15,6	I 15,6
2	"	0,206	$5^{\circ}49'$	7,6	0°	$5^{\circ}49'$	7,6	2 15,2
3	"	0,319	$8^{\circ}51'$	5,05	0°	$8^{\circ}51'$	5,06	3 15,2
4	"	0,433	$11^{\circ}42'$	3,8	0°	$11^{\circ}42'$	3,87	4 15,4
5	"	0,515	$13^{\circ}37'$	3,27	0°	$13^{\circ}37'$	3,36	5 16,8
6	"	0,659	$16^{\circ}41'$	2,68	0°	$16^{\circ}41'$	2,8	6 16,8
6a	"	0,793	$19^{\circ}12'$	2,34	23°	$55^{\circ}08'$	2,7	6 16,2
6b	"	0,814	$19^{\circ}34'$	2,29	30°	$56^{\circ}51'$	2,82	6 16,9

$$(*) \cos \rho = \cos \theta \cdot \cos \delta$$

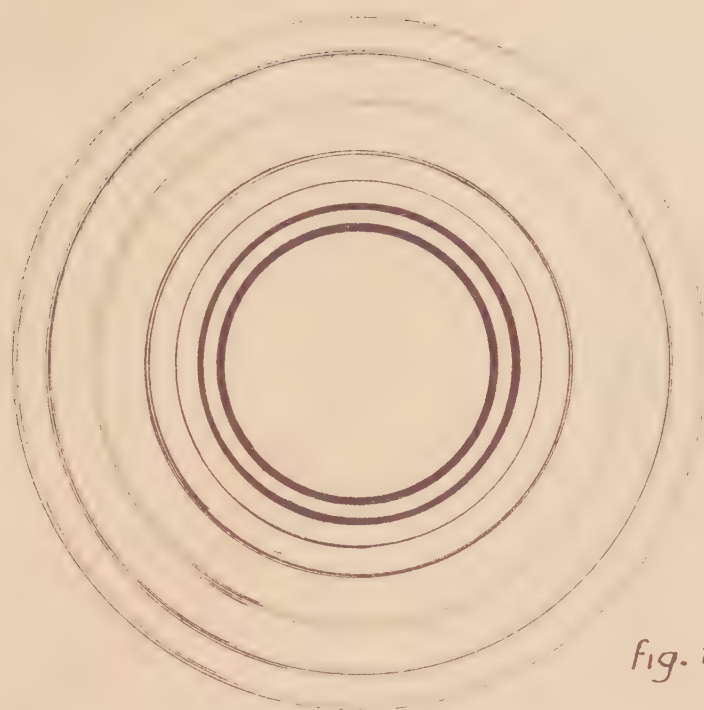


fig. 11

Diagramme X du crin non étiré

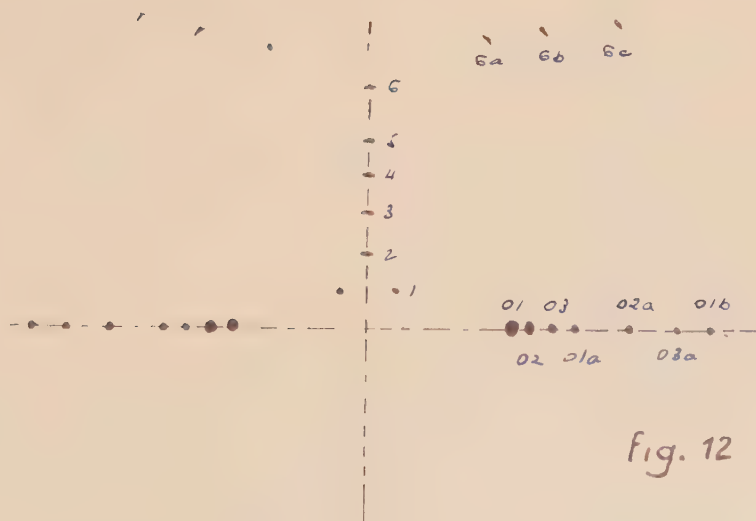
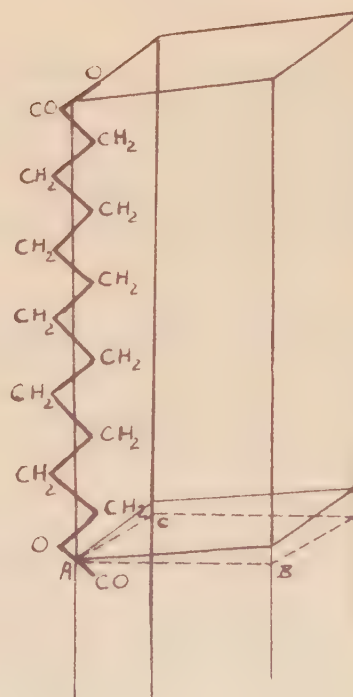
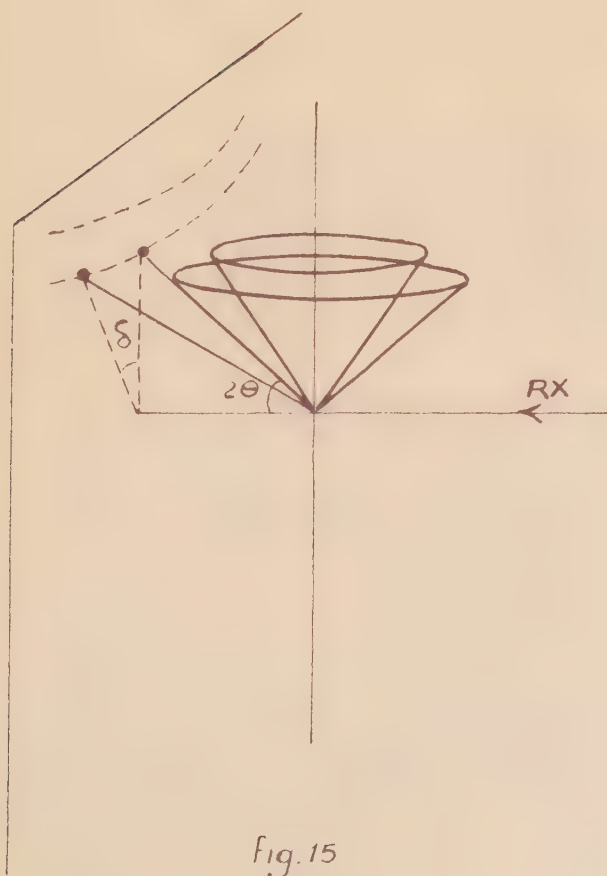
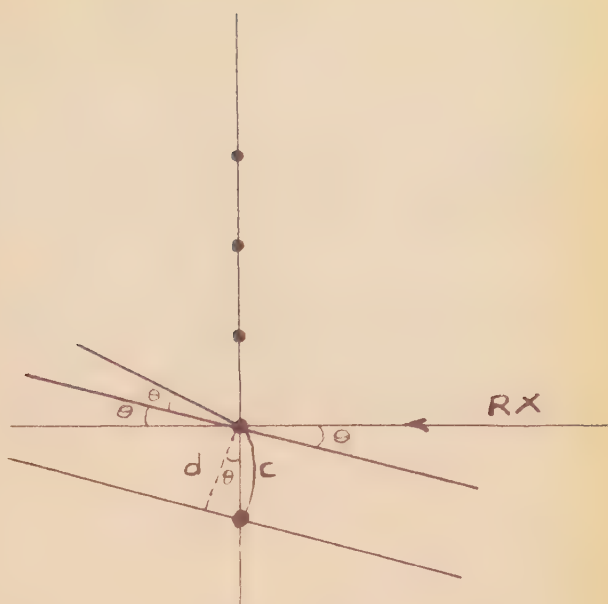
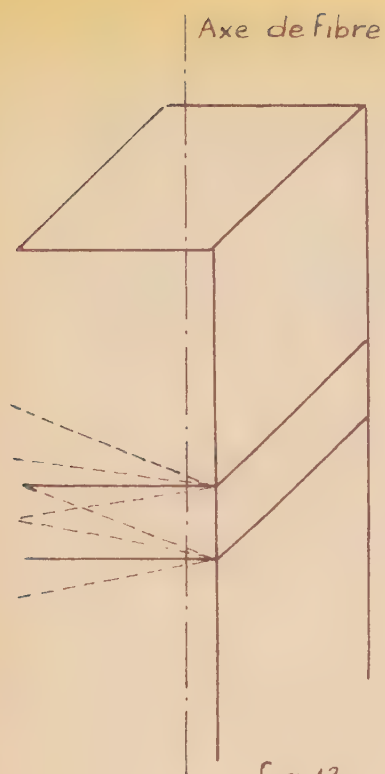


fig. 12

Diagramme X du crin étiré



6°/ Propriétés mécaniques :

A l'étirage le crin de polyhydroxydodécanoate ne devient pas progressivement plus mince; un étranglement se forme brusquement en un point puis se déplace à mesure que la fibre s'étire.

Lorsqu'on étire le crin on a donc trois parties bien distinctes : les deux parties non étirées encadrant une partie plus mince qui s'étend à mesure que le polymère passe de la partie non étirée à la partie étirée, dont la section reste constante.

Si l'on enregistre l'effort exercé, on constate qu'au début une croissance rapide de la force, puis au moment où se forme l'étranglement commence un palier qui correspond à un effort sensiblement constant pendant tout le temps que dure l'étirage. Enfin lorsque les parties non étirées ont disparues la force croît à nouveau jusqu'à rupture de la fibre.



Du point de vue pratique on opère en deux fois. Tout d'abord on procède à l'étirage qui correspond à la première partie de la courbe jusqu'à la fin du palier. Ceci permet de déduire le taux d'étirage et l'allongement à l'étirage. On procède alors aux essais de rupture sur le crin étiré, ce qui donne les éléments nécessaires au calcul de l'allongement à la rupture et de la force de rupture.

Les essais ont été effectués à la température ambiante; la vitesse d'étirage était de 25 cm/minute.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Taux d'étirage : 12

Allongement à l'étirage : 1.000 %

Allongement à la rupture : 10 %

Force de rupture : 20 kg/mm²

Les phénomènes décrits lors de l'étirage du polyhydroxy-dodécanoate sont à rapprocher de ceux qui se produisent pour le Nylon et le polyéthylène téréphtalate, et pourraient donc être considérés comme liés à la cristallinité de ces polymères. En effet dans le cas de polymères non cristallisés l'étirage se fait par amincissement continu de la fibre.

A partir de cette hypothèse on peut donner l'explication suivante des particularités de l'étirage. Nous avons noté que dans le crin non étiré les cristallites et les parties amorphes se groupent en sphérolites; à l'étirage, les cristallites, les uns entraînant les autres, sont arrachés des sphérolites. Parmi ces cristallites certains seront sollicités par des efforts exercés dans des directions différentes qui provoqueront leur scission.

Si l'on admet que les cristallites peuvent être détruits pourquoi cette destruction est-elle limitée et la fibre ne s'allonge-t-elle pas dans la partie étirée.

L'explication serait la suivante : la stabilité des cristallites dépend de la direction dans laquelle est dirigé l'effort qui s'exerce sur les molécules qui les constituent. Dans la partie étirée les cristallites sont orientés parallèlement à l'axe de fibre, par conséquent l'effort s'exerce dans la direction des axes moléculaires des cristallites d'où la stabilité beaucoup plus grande de la région étirée par rapport à la partie non orientée où les efforts s'exerceront dans toutes les directions.

Une telle explication n'est nullement absolue, il faut tenir compte du fait que le Tergal à l'état amorphe passe à l'état cristallin au cours de l'étirage en présentant les mêmes phénomènes. D'autre part la formation de l'épaulement dépend de facteurs comme la température, la vitesse d'étirage, le diamètre de la fibre. Avec une fibre très mince et de grandes vitesses d'étirage, la formation de l'épaulement et le palier de la courbe d'étirage peuvent s'atténuer jusqu'à disparaître.

Enfin Thompson & Marshall, dans une étude sur l'étirage du Térylène, pensent que ces phénomènes ne sont nullement en rapport directe avec la cristallinité mais sont dus au fait que l'extension serait adiabatique.- (76)

4°/ La viscosité en solution dans le chlorobenzène à 25°, étudiée ensuite, nous a conduit à une relation linéaire entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire.

Toutes les valeurs numériques obtenues l'ont été par la méthode de régression partielle; nous avons essayé de mettre en évidence l'intérêt d'une telle méthode.

5°/ Nous avons ensuite préparé un crin de polyhydroxydodécanoate à partir d'un échantillon de polymère de poids moléculaire 30.000, valeur obtenue à partir de la viscosité de fusion et de la viscosité intrinsèque.

Tout d'abord, nous avons mis en évidence la cristallinité du polymère non étiré, et, l'organisation de ces cristallites et de la matière amorphe en sphérolites. De l'étude du diagramme de rayons X du crin étiré nous avons déduit l'existence d'une orientation préférentielle des cristallites le long de l'axe de fibre et calculé la hauteur ainsi que les dimensions du parallélogramme de section droite de la maille cristalline.

La période d'identité obtenue, en accord avec la période d'identité calculée, permet de supposer une extension parfaite des molécules de polymère dans les cristallites

Le renforcement de certaines lignes de couches constatées pour d'autres polymères se retrouve ici pour la ligne de couche n° 6 et peut être une méthode rapide pour identifier le polymère.

Nous avons mesuré les principales caractéristiques mécaniques du polymère. Celles-ci n'étant pas des constantes physiques pures, dépendent des conditions opératoires : température, degré hygrométrique, dimension des éprouvettes, vitesse d'expérimentation. Les valeurs données ne sont donc que des indications. Ainsi pour la force de rupture, le crin utilisé étant irrégulier, il est probable que la force de rupture d'un crin filé dans de bonnes conditions serait près du double de celle que nous avons obtenue.

BIBLIOGRAPHIE

- (I) Yoshikazu Hachihama, Minoru Imoto, Masakazu Tanivama J. SOC.Chem.Ind.Japan 1943, 46 II9 B
- (2) Shunsuke Murahishi, Rinnosuke Anzai Chem.High Polymer 1946, 3, 33-43
- (3) Beauvalet Annales de Chimie 1950, 5, 313
- (4) Fischer Beilstein, tome 3, page 577
- (5) Heintz Jahr.Fort. Chemie 1858, 251
- (6) Schrötter Monn. für chemie 9, 443
- (7) O.Sohst & B. Tollens Ann. Chemie 1888, 245, 3
- (8) W. Henneberg & B. Tollens Ann. Chemie 1896, 292, 40
- (9) K. Rehorst Ber. 1928, 61, 166
- (10) H. Kiliani Ber. 1923, 56, 2023
- (11) H. Kiliani Ber. 1925, 58, 2345
- (12) Royal Baking Powder Co. U.S.A.P. N° 1870472 (1932)
- (13) D.R.P. N° 544693 (1932)
- (14) E. Fischer Ber. 1890, 23, 262I
- (15) E. Fischer & R. Stahel Ber. 1891, 24, 534
- (16) J.K. Dale & W.F. Rice J.Am.Chem.Soc. 1933, 55, 4894
- (17) E.F. Degering & R.A. Berntsern J.Am.Chem.Soc. 1951, 73, 848
- (18) W.M.Haworth, W.G.M.Jones J.Chem.Soc. 1944, 65
- (19) F. Smith J.Chem.Soc 1944, 633
- (20) Tollens & Kent Ann. 1885, 227, 222
- (21) WW. Pigman, B.L.Browning WK.Mac Pherson, C.R Calkins, R.L Leat J.Am.Chem.Soc. 1948, 71, 2200
- (22) Wood Conversion Co. U.S.A.P. 1718 837 (1929)
- (23) A.B. Foster U.S.A.P. 2073 616 (1937)

- (24) N.W. Troitzki Russ. Patent 59445 (1941)
- (25) Hugh H. Mottern C.A. 1940, 34, 2794
- (26) Hac & Hodma Bull.Soc.Chim. 1925, 37, 1242
- (27) Brochet C.R. 1923, 176, 514
- (28) Brochet Bull.Soc.Chim. 1923, 33, 629
- (29) C.G. Tomecko & R. Adams J.Am.Chem.Soc. 1927, 49, 522
- (30) Grün & Woldenberg J.Am.Chem.Soc. 1909, 31, 504
- (31) Haller C.R. 1907, 144, 462
- (32) P.J. Flory J.Am.Chem.Soc. 1939, 61, 3334
- (33) N. Ivanoff Bull.Soc.Chim. 1950, 17, 347
- (34) Baker, Fuller & Heiss J.Am.Chem.Soc. 1941, 63, 2142
- (35) J. Colonge & P. Guyot C.R. 1951, 233, 1604-6
- (36) E. Fichet Thèse Lyon (1954)
- (37) P. Guyot Thèse Lyon (1953)
- (38) P.J. Flory J.Am.Chem.Soc. 1940, 62; 2261
- (39) R.A. Fischer : Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique .P.U.F. (1946)
- (40) E.O. Kraemer, W.D. Lansing J.Am.Chem.Soc. 1935, 57, 1369
- (41) " " J.Phys.Chem. 1935, 39, 165
- (42) P.J. Flory J.Am.Chem.Soc. 1936, 58, 1877
- (43) " J.Am.Chem.Soc. 1942, 64, 2205
- (44) " J.Am.Chem.Soc. 1940, 62, 1057
- (45) Dunstan Z. Physik.Chemie 1906, 56, 370
- (46) W. Kauzmann, H. Eyring J.Am.Chem.Soc. 1940, 62, 3113
- (47) H. Eyring J.Chem.Phys. 1936, 4, 283
- (48) R.H. Ewell, H. Eyring J.Chem.Phys. 1937, 5, 726
- (49) Powel, Rosevear, Eyring J. App.Phys. 1937, 12, 669
- (50) H. Staudinger, J. Schneider Ann. 1939, 151, 541

- (51) H. Mark Chem. Rev. 1939, 25, 125
- (52) M.L. Huggins J. Phys. Chem. 1939, 43, 447
- (53) " " J. Chem. Phys. 1940, 8, 186
- (54) R. Alliot Thèse, Lyon (1952)
- (55) H. Staudinger, W. Heuer Ber. 1930, 63, 222
- (56) H. Staudinger, R. Nodza Ber. 1930, 63, 721
- (57) P.J. Flory, P.B. Stickney J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 3032
- (58) E.O. Kraemer & Van Natta J. Phys. Chem. 1932, 36, 3175
- (59) R. Fordyce & H. Hibbert J. Am. Chem. Soc. 1939, 61, 1912
- (60) R. Vergoz Ann. Chim. 1953, 8, 101
- (61) F. Kirchoff Kautschuk 1929, 5, 175
- (62) C.W. Bunn Trans. Faraday Soc. 1945, 41, 317
- (63) E.P. Price J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 311
- (64) R. Gabler Naturwiss. 1948, 35, 284
- (65) E. Junckel H. Wilsing Z. Electrochem. 1949, 53, 4
- (66) A. Keller Nature 1952, 169, 913
- (67) " " Nature 1953, 171, 170
- (68) W. Brenschède Z. Electrochem. 1949, 114, 35
- (69) H.H. Stuart, U. Veiel Kunststoffe 1953, 43, 179
- (70) G. Schuur J. Polymer Sci. 1953, 11, 385
- (71) W.M. Bryant J. Polymer Sci. 1947, 2, 547
- (72) Herbst Z. Electrochem. 1950, 54, 318
- (73) Brill Z. Phys. Chemie 1943, 53, 61
- (74) F. Ecochard J. Chimie Physique 1946, 43, 113
- (75) A.B. Thompson, I. Marshall Nature 1953, 38
- (76) C.M. Inselwood, H.R. Legard J. Chem. Soc. 1935, 587

TABLE des MATIERES

Pages

Introduction.....	I
-------------------	---

CHAPITRE I :-

- <u>Recherche et Préparation de Monomères</u>	3
Préparation de l'acide saccharique.....	4
Préparation de l'acide mucique.....	5
Préparation de l'acide diméthylène saccharique.....	6
Préparation du saccharate d'hexaméthylène diamine.....	7
Préparation du mucate d'hexaméthylène diamine.....	8
Préparation du diméthylène saccharate d'hexaméthylène- diamine.....	8
Préparation de la bis(hexaméthylène-amino-6)-I-4 dicéto-2-5 pipéraziné.....	8
Préparation du sel de l'acide adipique de la bis(hexa- méthylène-6)-I-4 dicéto-2-5 pipérazine.....	10
Préparation de l'hydroxy-I2-dodécanoïque.....	10
Préparation de l'hydroxy-I2-octadécanoïque.....	11

CHAPITRE II :-

- <u>Etude cinétique de la polycondensation de l'hydroxy- I2- dodécanoïque et de l'hydroxy-I2-octadécanoïque</u>	13
Introduction.....	13
Conditions opératoires.....	15
Stabilité thermique.....	16
Polymérisation d'un produit impur.....	16
Reproductibilité des résultats.....	17
Influence de la concentration du catalyseur.....	17
Variation du DP en fonction du temps et de la tempé- rature.....	19
Vérification de la loi du second ordre.....	25
Calcul des vitesses de réaction.....	26
Calcul de l'énergie d'activation.....	31

CHAPITRE III :-

- <u>Viscosité de fusion</u>	37
Relation viscosité poids moléculaire.....	39

Méthode de mesure.....	42
Méthode de polymérisation.....	43
Mesure de la viscosité.....	43
Résultat des mesures.....	44
Energie d'activation de l'écoulement visqueux.....	49
Calcul des équations.....	50

CHAPITRE IV :-

- Viscosité en solution.....	57
Evaluation de la viscosité intrinsèque.....	57
Résultats.....	59
Evaluation des poids moléculaires.....	6I
Relation poids moléculaire viscosité.....	6I

CHAPITRE V :-

- Structure du polyhydroxydodécanoate.....	63
Introduction.....	63
Préparation d'un échantillon de super-polyester.....	65
Obtention d'un crin.....	66
Diagramme X du crin non étiré.....	66
Examen au microscope polarisant.....	68
Diagramme X du crin étiré.....	69
Propriétés mécaniques.....	73
CONCLUSIONS GENERALES.....	75

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Emploi de l'eau lourde pour l'obtention de composés
deutéro-organiques

::::::::::::::::::::

Vu

Les Membres du Jury

MM. J. COLONGE

R. PARIS

J. CUEILLERON

Vu et approuvé:

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences

l'Assesseur: H. EYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 30 Septembre 1954

Le Recteur

A. ALLIX

